



**Vitória
Loureiro
dos Louros**

**Estudo da biodegradação anaeróbia de efluentes
industriais**



**Vitória
Loureiro
dos Louros**

Estudo da biodegradação anaeróbia de efluentes industriais

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Helena Nadais, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

“A sabedoria consiste em compreender que o tempo dedicado ao trabalho nunca é perdido.”

Ralph Emerson

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Isabel Aparício Fernandes Capela

Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogal

Professora Doutora Ana Maria G. H. Barreiros Joanaz de Melo

arguente principal

Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

vogal

Professora Doutora Maria Helena Gomes de Almeida Gonçalves Nadais

orientador

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro, quero agradecer à minha orientadora Maria Helena Nadais, pela dedicação, apoio, empenho e compreensão incessante ao longo deste ano de investigação. Por todos os conhecimentos transmitidos, sugestões e conselhos e acima de tudo por nunca ter deixado de acreditar nas minhas capacidades concedendo-me bastante motivação. A professora Nadais desempenhou um papel fulcral para a realização deste trabalho e para a minha evolução quer a nível profissional quer a nível pessoal. Um muito obrigada por tudo!

Agradeço também aos meus pais e irmãs que desde sempre me acompanharam, por todo o amor que depositaram em mim e pelo apoio incondicional que sempre me prestaram.

Queria agradecer em especial ao Mário Pinto pelo apoio incondicional na concretização dos meus objetivos, pela paciência, pela confiança, pelo estímulo à motivação, pelo carinho e pelo amor prestados ao longo destes anos.

Obrigada a todas as minhas amigas Juliana Sá, Maria Lopes, Ana Carolina, Marta Albuquerque, Melissa Amorim e Rita Angélica, que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho e melhoraram os meus dias facilitando o caminho percorrido até à concretização deste objetivo.

Agradeço à Professora Isabel Capela e ao Professor Luís Arroja pelas sugestões fornecidas, pelos conhecimentos transmitidos no tratamento de águas e pela prestação de condições e equipamentos essenciais para a realização da presente atividade experimental. Gostava de agradecer em especial à Fátima Sousa, pela transmissão de conhecimentos preciosos, pelos conselhos bastante úteis, pela ajuda preciosa na interpretação dos resultados e acima de tudo pelo apoio e compreensão. Agradeço também aos restantes elementos do grupo de Águas, nomeadamente Flávio Silva, Tânia Gameiro, Cátia Couras e Ana Pedrosa pelo auxílio na parte experimental e pela utilização de equipamentos.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a todos os meus professores e colegas do departamento de Ambiente de Ordenamento da Universidade de Aveiro, que pela sua presença e/ou capacidade de transmissão de conhecimentos me proporcionaram adquirir competências cruciais para a concretização desta dissertação. Destes salientam-se o Professor Arlindo Matos e o Professor Luís Tarelho que garantiram a transmissão de conhecimentos e sugestões bastante interessantes na área de engenharia e também me proporcionaram um companheirismo diário no laboratório, melhorando os meus dias.

A todas estas pessoas Obrigada!

palavras-chave

Efluentes; indústria de laticínios; indústria de mobiliário; tratamento anaeróbio; reator UASB; biodegradabilidade.

resumo

Neste trabalho fez-se o estudo do tratamento anaeróbio de diferentes efluentes industriais em reatores UASB à escala laboratorial.

Numa primeira fase, fez-se o estudo do tratamento anaeróbio de efluentes de uma indústria de mobiliário de madeira (efluente de uma cabine de pintura e envernizamento). Fizeram-se ensaios para testar a influência da carga orgânica e da velocidade ascensional da alimentação. Neste estudo os reatores UASB foram operados de forma descontínua com recirculação total do efluente tratado. Foram testadas cargas de 2,300; 1,150 e 0,671 g CQO.L⁻¹ e velocidades ascensionais de 0,036; 0,072; 0,108 e 0,179 m.h⁻¹. As condições operacionais que favoreceram o tratamento deste efluente foram a carga 0,671 g CQO.L⁻¹ e a velocidade ascensional 0,036 m.h⁻¹, condições para as quais se obteve uma eficiência de remoção de CQO de 86,9%, uma eficiência de metanização da CQO removida de 72,1% e uma biodegradabilidade de 62,6%. Verificou-se que a carga e a velocidade ascensional mais baixas favoreceram a eficiência de metanização e a biodegradabilidade. Os resultados obtidos ao longo dos vários ensaios realizados sugerem a adaptação da biomassa ao substrato aplicado. Conclui-se que o tratamento anaeróbio é uma opção viável para a gestão dos efluentes de cabine de pintura e envernizamento de indústrias de mobiliário de madeira.

Numa segunda fase, foram estudadas diferentes estratégias de operação para o arranque de reatores UASB, inoculados com biomassa floculenta não adaptada ao substrato, utilizados no tratamento de efluentes de indústrias de laticínios (efluente complexo contendo gorduras). As estratégias testadas foram: operação contínua, operação intermitente e operação intermitente com choques de gorduras. Foram realizados dois ensaios, o primeiro com uma carga orgânica de 5,0 g CQO.L⁻¹. d⁻¹ e o segundo ensaio com 8,5 g CQO.L⁻¹. d⁻¹. Em termos de remoção de CQO, as três estratégias de operação resultaram em valores semelhantes (de 51,3 a 60,4%). Nos dois ensaios verificou-se que a operação intermitente com choques de gorduras resultou nos valores mais elevados de metanização da CQO removida, com valores médios de 56,0% e 69,3% para o primeiro e segundo ensaios, respetivamente. Em comparação, para a operação intermitente, obtiveram-se eficiências de metanização médias de 53,4% e 60,7%, para o primeiro e segundo ensaios, respetivamente. Na operação contínua, as eficiências médias de metanização da CQO removida foram de 45,9% para o primeiro ensaio e 43,9% para o segundo ensaio. Verificou-se também que a operação intermitente com choque de gorduras teve um efeito benéfico em termos de sedimentabilidade da biomassa desenvolvida no reator, tendo-se observado a ausência de flutuação no topo do reator, ao contrário do que foi observado com a operação intermitente e com a operação contínua. Por outro lado, o modo de operação intermitente com choques de gordura apresentou a maior percentagem do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae*, atingindo aproximadamente 20% da contagem total de microrganismos. Dos resultados obtidos conclui-se que a estratégia mais adequada para a adaptação da biomassa floculenta ao efluente de indústria de laticínios é a operação intermitente com choque de gorduras.

keywords

Effluents; dairy industry; furniture industry; anaerobic treatment; reactor UASB; biodegradability

abstract

This work concerns the study of anaerobic treatment of different industrial wastewaters in laboratory-scale UASB reactors.

The first phase of the work focused on the anaerobic treatment of a wastewater from a wood furniture industry (wastewater from a dying hood). Tests were made to assess the influence of the organic load and the upflow velocity upon the performance of the process. In this research the UASB reactors were operated in a batch mode with total recirculation of the treated effluent. Loads of 2.300; 1.150 and 0.671 g COD.L⁻¹ and upflow velocities of 0.036, 0.072, 0.108 and 0.179 m.h⁻¹ were tested. The operating conditions that favoured the anaerobic treatment of this wastewater were a load of 0.671 g COD.L⁻¹ and an upflow velocity of 0,036 m.h⁻¹, conditions that lead to a removal efficiency of 86.9%, a methanization efficiency of the removed COD of 72.1% and a biodegradability of 62.6%. It was also established that the lower loads and the lower upflow velocities favoured the efficiency of methanization of the removed COD and the biodegradability of the wastewater. Finally the results obtained throughout the series of tests performed suggest that the biomass adapted to the applied substrate. It was concluded that the anaerobic process is a viable option for treating the wastewaters from the dying hoods of furniture industries.

In a second phase the work focussed on different startup strategies for UASB reactors, inoculated with flocculent biomass not adapted to the substrate, used for the treatment of dairy wastewaters (complex fat containing wastewaters). The tested strategies were: continuous operation, intermittent operation and intermittent operation with fat shocks. Two tests were performed: the first with an organic loading rate of 5.0 g COD.L⁻¹.d⁻¹ and the second with an organic loading rate of 8.5 g COD.L⁻¹.d⁻¹. In terms of COD removal the three tested strategies resulted in similar values (averages for all reactors from 51.3 to 60.4%). In both the tests it was verified that the intermittent operation with fat shocks resulted in the higher values of methanization of the removed COD with averages values of 56.0% and 69.3% for the first and second tests, respectively. In comparison for the intermittent operation the average methanization efficiencies of the removed COD were 53,4% and 60.7% for the first and the second tests, respectively. With the continuous operation the average methanization efficiencies of the removed COD were 45.9% for the first test and 43.9% for the second test. It was also verified that the intermittent operation with fat shocks had a beneficial effect in terms of biomass sedimentability. It was observed that no floating sludge layer was present in the top of the intermittent reactor with fat shocks in contrast with what was observed with the continuous and the intermittent reactors. On the other hand, the intermittent system with fat shock revealed that a high percentage of microbial group *Syntrophomonadaceae*, near to 20% of the total microbial count. From the results of this work it may be concluded that the most adequate strategy for the adaptation of flocculent biomass to dairy wastewater is the intermittent operation with fat shocks.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento.....	1
1.1.1	Indústria de Mobiliário de Madeira	4
1.1.2	Indústria de Laticínios.....	8
1.2	Revisão bibliográfica	14
1.2.1	Digestão anaeróbia.....	14
1.2.1.1	Fases da digestão anaeróbia.....	16
1.2.1.2	Condições de operação	20
1.2.2	Sistemas anaeróbios de alta carga para o tratamento de efluentes líquidos	24
1.2.2.1	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente.....	25
1.2.2.2	Reator anaeróbio descontínuo de operação sequencial (ASBR).....	27
1.2.2.3	Reator de leito expandido/fluidizado.....	28
1.2.2.4	Reator de leito de lamas e fluxo ascendente (UASB)	30
1.2.3	Tratamento de efluentes industriais	35
1.2.3.1	Efluente da indústria de mobiliário de madeira.....	36
1.2.3.2	Efluente da indústria de laticínios	37
1.3	Motivações e objetivos deste trabalho.....	45
2	Metodologia	48
2.1	Descrição experimental	48
2.2	Parâmetros de monitorização físico-químicos.....	50
2.2.1	Carência Química de Oxigénio (CQO)	50
2.2.2	Carbono Orgânico Total (TOC)	51
2.2.3	pH e alcalinidade	52
2.2.4	Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	53
2.2.5	Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV).....	54
2.2.6	Metano.....	56
2.2.7	Azoto Kjeldahl.....	57
2.2.8	Fósforo total.....	58
2.3	Caracterização do substrato	60
2.3.1	Ensaio com efluente da indústria de mobiliário de madeira	60
2.3.2	Ensaio com efluente da indústria de laticínios	60
2.4	Caracterização da biomassa	61
2.4.1	Ensaio com efluente da indústria de mobiliário de madeira	62
2.4.2	Ensaio com efluente da indústria de laticínios	62
2.4.2.1	Método <i>FISH</i>	63
2.5	Condições de operação dos reatores.....	65
2.5.1	Ensaio com efluente da indústria de mobiliário de madeira.....	65

2.5.2	Ensaios com efluente da indústria de laticínios.....	66
2.6	Cálculos efetuados no tratamento de dados	70
2.6.1	Velocidade ascensional	70
2.6.2	CQO _{total} da alimentação	70
2.6.3	CQO removida	71
2.6.4	Eficiência de metanização	71
2.6.5	Biodegradabilidade	72
2.6.6	Ensaios com efluente da indústria de laticínios.....	73
2.6.6.1	Preparação da alimentação	73
2.6.6.2	Determinação da quantidade de biomassa contida nos reatores	75
3	Resultados e discussão.....	77
3.1	Ensaios com efluente da indústria de mobiliário de madeira (EIMM)	77
3.1.1	Efeito da carga orgânica.....	77
3.1.1.1	Carência Química de Oxigênio Total (CQO _{total}) e Solúvel (CQO _{solúvel})	77
3.1.1.2	pH e alcalinidade.....	78
3.1.1.3	Carbono Orgânico Total (TOC).....	79
3.1.1.4	Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	80
3.1.1.5	Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV)	81
3.1.1.6	Eficiência de remoção da CQO e eficiência de metanização	82
3.1.2	Efeito da velocidade ascensional	84
3.1.2.1	Carência Química de Oxigênio Total (CQO _{total}) e Solúvel (CQO _{solúvel})	84
3.1.2.2	pH e alcalinidade.....	85
3.1.2.3	Carbono Orgânico Total (TOC).....	85
3.1.2.4	Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	86
3.1.2.5	Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV)	88
3.1.2.6	Azoto e Fósforo total	89
3.1.2.7	Eficiência de remoção da CQO e eficiência de metanização	89
3.1.3	Biodegradabilidade do EIMM.....	91
3.1.4	Tabelas resumo dos ensaios com EIMM	92
3.2	Ensaios com efluente da indústria de laticínios (EIL)	95
3.2.1	Ensaios com Carga orgânica de 5,0 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	95
3.2.1.1	Carência Química de Oxigênio Total (CQO _{total}) e Solúvel (CQO _{solúvel}) da alimentação	95
3.2.1.2	pH e alcalinidade da alimentação	96
3.2.1.3	Carência Química de Oxigênio Total (CQO _{total}) e Solúvel (CQO _{solúvel}) do efluente tratado	97
3.2.1.4	pH e alcalinidade do efluente tratado	99
3.2.1.5	Carbono Orgânico Total (TOC).....	101
3.2.1.6	Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	102

3.2.1.7	Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV)	103
3.2.1.8	Azoto e Fósforo total	104
3.2.1.9	Eficiência de remoção da CQO e eficiência de metanização.....	105
3.2.2	Ensaio com carga orgânica de 8,5 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	111
3.2.2.1	Carência Química de Oxigénio Total (CQO _{total}) e Solúvel (CQO _{solúvel}) da alimentação	111
3.2.2.2	pH e alcalinidade da alimentação	112
3.2.2.3	Carência Química de Oxigénio Total (CQO _{total}) e Solúvel (CQO _{solúvel}) do efluente tratado	113
3.2.2.4	pH e alcalinidade do efluente tratado	115
3.2.2.5	Carbono Orgânico Total (TOC).....	117
3.2.2.6	Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	118
3.2.2.7	Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV)	119
3.2.2.8	Azoto e Fósforo total.....	120
3.2.2.9	Eficiência de remoção da CQO e eficiência de metanização.....	121
3.2.2.10	Determinação da biomassa contida nos reatores	127
3.2.3	Biodegradabilidade do EIL	128
3.2.4	Resultados do método FISH	129
3.2.5	Tabelas resumo dos ensaios com EIL	130
4	Conclusões e sugestões para trabalho futuro	140
4.1	Conclusões	140
4.1.1	Ensaio com Efluentes da Indústria de Mobiliário de Madeira (EIMM).....	140
4.1.2	Ensaio com Efluentes da Indústria de Laticínios (EIL)	141
4.2	Sugestões para trabalho futuro.....	142
4.2.1	Ensaio com Efluentes da Indústria de Mobiliário de Madeira (EIMM).....	142
4.2.2	Ensaio com Efluentes da Indústria de Laticínios (EIL)	142

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Balanços mássicos para os processos a) aeróbio e b) anaeróbio (adaptado de Wheatley <i>et al.</i> , 1997).....	2
Figura 1.2 - Diagrama exemplificativo das operações de uma unidade típica de transformação de mobiliário de madeira e respetivos consumos e emissões de efluentes industriais da indústria de mobiliário de madeira (Figueiredo <i>et al.</i> , 2000)	7
Figura 1.3 – Proporção do fabrico de produtos lácteos provenientes do leite de vaca em Portugal (adaptado de INE, 2013).	9
Figura 1.4 – Diagrama exemplificativo das operações de uma unidade típica de transformação de leite cru em leite para consumo e respetivos consumos e emissões de efluentes industriais da indústria de laticínios (Figueiredo <i>et al.</i> , 2001).....	13
Figura 1.5 – Esquema das fases do processo de digestão anaeróbia (adaptado de Alves <i>et al.</i> , 1995).....	16
Figura 1.6 - Esquemas dos processos anaeróbios de alta carga. a) Filtro anaeróbio de fluxo ascendente; b) ASBR; c) Leito expandido/fluidizado; d) UASB.	25
Figura 1.7 – Diagrama exemplificativo do funcionamento do reator UASB, incluindo os fluxos de biomassa, de biogás e de líquido, e as zonas do compartimento de digestão.....	33
Figura 2.1 - Representação esquemática da instalação laboratorial do processo de tratamento anaeróbio aplicado a um reator UASB.....	49
Figura 2.2 - Representação esquemática do processo de hibridação <i>in situ</i> (adaptado Sanz e Köchling, 2007).....	64
Figura 2.3 – Curvas representativas dos SSV da biomassa contidos em cada ponto dos locais de amostragem do R4, R5 e R6.....	76
Figura 3.1 - Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) do efluente tratado na determinação da carga ótima do EIMM.	78
Figura 3.2 – Perfil da evolução do pH (a) e Alcalinidade (b) do efluente tratado na determinação da carga ótima do EIMM.	79
Figura 3.3 - Perfil da concentração de carbono orgânico total no efluente tratado na determinação da carga ótima do EIMM.	80
Figura 3.4 – Evolução da concentração de sólidos suspensos totais (SST) (a) e sólidos suspensos voláteis (SSV) (b) na determinação da carga ótima do EIMM.	81
Figura 3.5 - Evolução da quantidade de AOV totais na determinação da carga ótima do EIMM. ...	82
Figura 3.6 - Perfis de volume cumulativo de metano (a), da eficiência da CQO removida (E_R) (b) e da eficiência de metanização (E_M) (c) na determinação da carga ótima do EIMM.....	83
Figura 3.7 - Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) do efluente tratado na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.	84

Figura 3.8 - Perfil da evolução do pH (a) e Alcalinidade (b) do efluente tratado na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.	85
Figura 3.9 - Perfil da concentração de carbono orgânico total no efluente tratado na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.	86
Figura 3.10 - Evolução da concentração de sólidos suspensos totais (SST) (a) e sólidos suspensos voláteis (SSV) (b) na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM. .	87
Figura 3.11 - Evolução da quantidade de AOV totais na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.	88
Figura 3.12 - Perfis de volume cumulativo de metano (a), da eficiência da CQO removida (E_R) (b) e da eficiência de metanização (E_M) (c) na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.	90
Figura 3.13 – Biodegradabilidade obtida nos ensaios com EIMM.	92
Figura 3.14 - Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) da alimentação com a aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL.	96
Figura 3.15 – Evolução do pH e alcalinidade da alimentação com a aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL.	97
Figura 3.16 – Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) do efluente tratado com a aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL.	99
Figura 3.17 - Evolução do pH (a) e alcalinidade (b) do efluente tratado com a aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL.	101
Figura 3.18 – Concentração de carbono orgânico total no efluente tratado, na aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL.	102
Figura 3.19 – Evolução da concentração de sólidos suspensos totais (SST) (a) e sólidos suspensos voláteis (SSV) (b) do efluente tratado com a aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	103
Figura 3.20 - Evolução da quantidade de AOV totais com a aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL.	104
Figura 3.21 – Perfis da % de CH_4 no biogás e da produção diária de CH_4 , para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c), na aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL.	107
Figura 3.22 – Evolução das eficiências médias de remoção (E_R) e metanização (E_M), para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c), na aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL.	110
Figura 3.23 - Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) da alimentação com a aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL.	112
Figura 3.24 - Evolução do pH e alcalinidade da alimentação com a aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL.	113
Figura 3.25 - Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) do efluente tratado com a aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL.	115
Figura 3.26 – Evolução do pH (a) e alcalinidade (b) do efluente tratado com a aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL.	116

Figura 3.27 - Concentração de carbono orgânico total no efluente tratado, na aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ do EIL.....	117
Figura 3.28 - Evolução da concentração de sólidos suspensos totais (SST) (a) e sólidos suspensos voláteis (SSV) (b) do efluente tratado com a aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	119
Figura 3.29 - Evolução da quantidade de AOV totais com a aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ do EIL.	120
Figura 3.30 – Perfis da % de CH ₄ no biogás e da produção diária de CH ₄ , para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c), na aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ do EIL.	123
Figura 3.31 – Evolução das eficiências médias de remoção (E _R) e metanização (E _M), para o para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c), na aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ do EIL.....	126
Figura 3.32 – Evolução da biomassa inicial, desenvolvida e final obtida para os diferentes modos de operação, na aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ do EIL.	128
Figura 3.33 – Biodegradabilidade obtida nos ensaios com EIL.	129
Figura 3.34 – Percentagem relativa do grupo microbiano <i>Syntrophomonadaceae</i> na contagem de microrganismos totais.....	130
Figura 4.1 – Linearização das curvas do caudal em função da potência para cada bomba peristáltica.	a
Figura 4.2 - Concentração de CQOs e TOC no efluente tratado para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c) na determinação da carga ótima do EIMM.....	g
Figura 4.3 - Evolução da concentração de CQOs, da quantidade de AOV totais e do pH no efluente tratado para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c) na determinação da carga ótima do EIMM.	h
Figura 4.4 – Massa de CQO removida e massa de CQO-CH ₄ do reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c) na determinação da carga ótima do EIMM).....	i
Figura 4.5 - Concentração de CQOs e TOC no efluente tratado para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c) na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.	j
Figura 4.6 - Evolução da concentração de CQO s, da quantidade de AOV totais e do pH do efluente tratado para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c) na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM	k
Figura 4.7 – Massa de CQO removida e massa de CQO-CH ₄ do reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c) na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.....	l
Figura 4.8 - Concentração de CQOs e TOC no efluente tratado para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c), na aplicação da Bv de 5,0 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ do EIL.	m
Figura 4.9 - Evolução da concentração de CQO s , da quantidade de AOV totais e do pH no efluente tratado para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c), na aplicação da Bv de 5,0 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ do EIL.....	n
Figura 4.10 – Massa de CQO removida e massa de CQO-CH ₄ para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c), na aplicação da Bv de 5,0 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ do EIL.	o

- Figura 4.11** - Concentração de CQOs e TOC no efluente tratado para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c), na aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ do EIL p
- Figura 4.12** - Evolução da concentração de CQO s, da quantidade de AOV totais e do pH no efluente tratado para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c), na aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ do EIL..... q
- Figura 4.13** – Massa de CQO removida e massa de CQO -CH₄ para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c), na aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ do EIL r

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Parâmetros físico-químicos característicos do EIMM, adaptado de Santos <i>et al.</i> (2010)	6
Tabela 1.2 - Parâmetros físico-químicos característicos do EIL, apresentados na literatura.	12
Tabela 1.3 – Comparação entre os parâmetros típicos de operação para UASB, filtros anaeróbios e leito expandido.	35
Tabela 1.4 - Resumo dos principais parâmetros de operação de reator UASB no tratamento de EIMM.	37
Tabela 1.5 - Resumo dos principais parâmetros de operação de reatores UASB e tipo-UASB usados no tratamento de EIL.	43
Tabela 2.1 - Condições operacionais do detetor de absorção NDIR.	52
Tabela 2.2 - Condições operacionais do cromatógrafo usado para a determinação de AOV.	54
Tabela 2.3 – Retas de calibração para cada ácido.	55
Tabela 2.4 – Relação TOD para cada ácido.....	56
Tabela 2.5 - Condições operacionais do cromatógrafo gasoso para determinação da composição do biogás.	56
Tabela 2.6 - Concentrações padrão da solução stock de fósforo e respetivo volume.	59
Tabela 2.7 - Composição do EIMM proveniente da empresa utilizado para a alimentação dos reatores.....	60
Tabela 2.8 - Composição do leite meio gordo e das natas utilizados para a alimentação dos reatores.....	61
Tabela 2.9 - Caracterização das lamas anaeróbias (biomassa) colocadas em cada reator do EIMM (ensaio 1 e 2).....	62
Tabela 2.10 - Caracterização das lamas anaeróbias (biomassa) colocadas em cada reator do EIL (ensaio 1).....	63
Tabela 2.11 - Caracterização das lamas anaeróbias (biomassa) colocadas em cada reator do EIL (ensaio 2).....	63
Tabela 2.12 - Condições de funcionamento dos diferentes ensaios do EIMM.	66
Tabela 2.13 - Condições de funcionamento dos diferentes ensaios do EIL.	68
Tabela 2.14 - Condições operacionais específicas para cada reator do EIL.	68
Tabela 2.15 - Cronograma da alimentação do ensaio 1 para cada reator do EIL.....	69
Tabela 2.16 - Cronograma da alimentação do ensaio 2 para cada reator do EIL.....	69
Tabela 3.1 – Concentração de AOV totais no efluente tratado na determinação da carga ótima do EIMM (como mg Ac.L^{-1}).....	82
Tabela 3.2 – Concentração de AOV totais no efluente tratado na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM (como mg Ac.L^{-1}).....	89
Tabela 3.3 - Resumo dos resultados obtidos durante o ensaio com o EIMM.	93

Tabela 3.4 – Concentração de AOV totais no efluente tratado com a aplicação da Bv de 5,0 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ do EIL (como mg Ac.L ⁻¹).	104
Tabela 3.5 – Concentração de AOV totais no efluente tratado com a aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ do EIL (como mg Ac.L ⁻¹).	120
Tabela 3.6 - Resumo dos resultados obtidos do reator R1 durante o primeiro ensaio com o EIL.	131
Tabela 3.7 - Resumo dos resultados obtidos do reator R2 durante o primeiro ensaio com o EIL.	133
Tabela 3.8 - Resumo dos resultados obtidos do reator R3 durante o primeiro ensaio com o EIL.	134
Tabela 3.9 - Resumo dos resultados obtidos dos reatores intermitentes (R4 e R5) durante o segundo ensaio com o EIL.	136
Tabela 3.10 - Resumo dos resultados obtidos do reator contínuo (R6) durante o segundo ensaio com o EIL.	138
Tabela 4.1 – Características gerais do reator UASB utilizado.	a
Tabela 4.2 – Alcalinidade adicionada aos reatores UASB na determinação das condições ótimas de operação.....	b
Tabela 4.3 – Macronutrientes utilizados nos reatores UASB na determinação das condições ótimas de operação (adaptado de van Lier <i>et al.</i> , 1997).	c
Tabela 4.4 - Micronutrientes utilizados nos reatores UASB na determinação das condições ótimas de operação (adaptado de Van Lier <i>et al.</i> , 1997).....	c

Lista de símbolos e abreviaturas

ABR	- Reator anaeróbio de chicanas (<i>Anaerobic Baffled Reactor</i>)
AGCL	- Ácidos Gordos de Cadeia Longa
AIMMP	- Associação das Indústrias de Madeira e Mobiliário de Portugal
Alim	- Período de alimentação
AME	-Atividade Metanogénica Específica
APIMA	- Associação Portuguesa das Indústrias de Mobiliário e Afins
Ag₂SO₄	- Sulfato de prata
APA	- Agência Portuguesa do Ambiente
ASBR	- Reator anaeróbio descontínuo de operação sequencial (<i>Anaerobic Sequencing Batch Reactor</i>)
CH₄	- Metano
CO₂	- Dióxido de Carbono
Cr³⁺	- Ião crómio
Cr₂O₇²⁻	- Ião dicromato
DA	- Digestão Anaeróbia
EEA	- European Environment Agency
EGSB	- Reator de leito granular expandido (<i>Expanded Granular Sludge Bed</i>)
EIL	-Efluente da Indústria de Laticínios
EIMM	- Efluente da Indústria de Mobiliário de Madeira
EU	- União Europeia
ET	- Efluente tratado
ETAR	- Estação de Tratamento de águas Residuais
FAD	- Flutuação de ar dissolvido
FID	- Detetor de ionização de chama
FISH	- <i>Fluorescence In Situ Hybridization</i>
GSL	- Separador gás-sólido-líquido
HCl	- Ácido Clorídrico
HgSO₄	-Sulfato de mercúrio
H₂S	- Sulfureto de hidrogénio
H₂SO₄	- Ácido sulfúrico
INE	- Instituto Nacional de Estatística
INETI	- Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial
K₂Cr₂O₇	- Dicromato de potássio
NH₃	- Amónia
NH₄⁺	- Ião amónio
Par	- fase da paragem dos reatores UASB, não sendo efetuada a alimentação com efluente a tratar

PO₄³⁻ - Ião ortofosfato

Rep - Período de repouso

SIG - Separador Interno de Gorduras

SIMRIA- Saneamento Integrado dos Municípios da Ria de Aveiro

UASB – Reator de leito de lamas e fluxo ascendente (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*)

Nomenclatura

A_{leito UASB}	- Área da seção cruzada do leito do reator UASB	[cm ²]
AOV	- Ácidos Orgânicos Voláteis	[g CQO.L ⁻¹]
B_v	- Carga Orgânica Volúmica	[g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹]
C_{in}	- Concentração do influente ou da alimentação	[g.L ⁻¹]
C_{out}	- Concentração do efluente tratado	[g.L ⁻¹]
COA	- Carbono Orgânico Assimilável	[g.L ⁻¹]
CBO	- Carência Bioquímica de Oxigênio	[g.L ⁻¹]
CQO	- Carência Química de Oxigênio	[g.L ⁻¹]
CQO-CH₄	- CQO removido sob a forma de metano	[g]
E_M	- Eficiência de metanização da CQO removida	[%]
E_R	- Eficiência de remoção da CQO	[%]
P_{Total}	- Fósforo total	[g.L ⁻¹]
Q	- Caudal médio da alimentação	[L.h ⁻¹]
SST	- Sólidos Suspensos Totais	[g. L ⁻¹]
SSV	- Sólidos Suspensos Voláteis	[g.L ⁻¹]
T	- Temperatura	[°C]
TKN	- Azoto Kjeldahl Total	[g. L ⁻¹]
TOC	- Carbono Orgânico Total	[g. L ⁻¹]
TRH	- Tempo de Retenção Hidráulico	[h]
TRS	- Tempo de Retenção de Sólidos	[h]
Δ t_{alimentação}	- Variação do tempo de alimentação	[h]
V_a	- Velocidade ascensional	[m.h ⁻¹]
V_{reator}	- Volume útil do reator	[L]

Subscritos

T - total; **S** - solúvel; **R** – removido; **M**- Metanizado

1 INTRODUÇÃO

1.1 ENQUADRAMENTO

Os recursos hídricos são parte integrante do território e da vida na Terra, e constituem, hoje em dia, recursos fundamentais, cuja gestão é de vital importância para assegurar o desenvolvimento do território nas suas diversas vertentes (ambiental, social e económica).

O conceito de gestão de efluentes tornou-se, não só uma obrigação instituída pelas normas impostas pelas autoridades ambientais, como também uma necessidade com vista à adoção de uma atitude proactiva em relação ao ambiente por parte dos consumidores da água.

Globalmente, a irrigação agrícola é o setor responsável pela maior utilização da água (cerca de 70%), seguindo-se a produção industrial (com 20%) e o consumo humano (restantes 10%) (APA, 2014). Sendo a indústria um dos setores que mais recursos hídricos utiliza, é necessário encontrar soluções focadas na otimização do tratamento de efluentes, aliando o desempenho produtivo deste setor à melhoria ambiental, contribuindo para a competitividade industrial a longo prazo. Na atualidade, as indústrias optam por diversos tipos de tratamento dependendo do tipo de atividade e das características dos efluentes gerados, dos processos de produção adotados, da sua localização, da área disponível bem como dos recursos económicos disponíveis.

Geralmente, os sistemas de tratamento adotados pelas indústrias envolvem processos físico-químicos e biológicos.

Os processos de tratamento biológico de efluentes podem ser classificados em aeróbios e anaeróbios. Os primeiros utilizam o oxigénio para degradar a matéria orgânica do efluente. Os processos anaeróbios transformam a matéria orgânica em dióxido de carbono e metano, na ausência de oxigénio livre. A **Figura 1.1** apresenta as principais diferenças dos balanços mássicos de carbono típicos, para os processos aeróbios e anaeróbios.

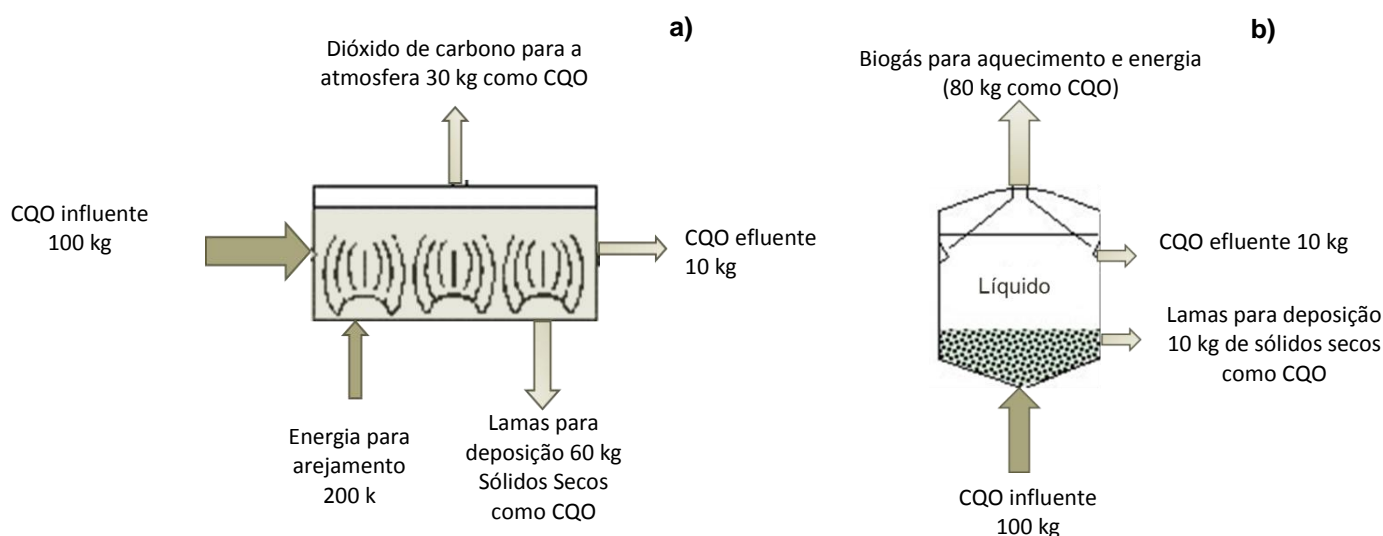


Figura 1.1 - Balanços mássicos para os processos a) aeróbio e b) anaeróbio (adaptado de Wheatley *et al.*, 1997).

Os processos anaeróbios, com ênfase nos digestores anaeróbios de alta carga, apresentam vantagens e desvantagens relativamente aos processos aeróbios. Dos benefícios fundamentais, Snape *et al.* (1995), Fonseca e Teixeira (2007), e Chong *et al.* (2012) salientaram:

- Elevada eficiência de remoção de matéria orgânica, mesmo quando sujeitos a condições de elevadas cargas e baixas temperaturas.
- Simplicidade na construção e operação dos reatores.
- Flexibilidade de aplicação do sistema: quer a elevada escala, quer numa escala mais reduzida.
- Baixos requisitos de espaço, necessitando de menores volumes de reatores.
- Baixos consumos de energia.
- Baixos custos de investimento e aplicação.
- Baixa taxa de produção de lamas devido à taxa lenta de crescimento de microrganismos anaeróbios. As lamas atingem a estabilização e adquirem boas características de desidratação, podendo ser preservadas durante longos períodos sem redução significativa da sua atividade, sendo este fator muito importante para indústrias com atividades sazonais. Para além disso, e caso seja utilizada a digestão termofílica, pode haver a morte de organismos patogénicos, originando lamas que podem ser utilizadas sem restrição.
- Capacidade de se aclimatizar a condições adversas, tais como baixas temperaturas ou a presença de substâncias de cariz tóxico e inibidor.
- Ausência de requisitos de nutrientes e produtos químicos. Geralmente, o efluente tratado possui macronutrientes (azoto e fósforo) e micronutrientes suficientes para o bom desempenho do processo.

- Possibilidade de valorização energética: recuperação de energia sob a forma de metano.
- Re-arranque rápido após longos períodos sem alimentação.

Algumas desvantagens inicialmente apontadas ao tratamento anaeróbio, foram sendo gradualmente reduzidas ou eliminadas à medida que se foi ganhando experiência na operação desses processos. Dos principais inconvenientes Chong *et al.* (2012) destacaram:

- Produção potencial de maus odores e gases corrosivos: devido à produção de sulfureto de hidrogénio durante o processo anaeróbio.
- Necessidade de um pós tratamento aeróbio: para atingir níveis aceitáveis de matéria orgânica, nutrientes e microrganismos patogénicos.
- Sensibilidade a inibidores e variações de pH.
- Necessidade de tempos de arranque longos para desenvolvimento da biomassa devido à baixa taxa de crescimento de microrganismos metanogénicos.
- Eventual necessidade de adição de alcalinidade.
- Impossibilidade de remoção total de nutrientes (azoto e fósforo): a remoção de nutrientes não é completa, necessitando de um pós-tratamento.
- Maior sensibilidade cinética ao efeito adverso de baixas temperaturas.
- Sensibilidade a substâncias tóxicas.
- Instabilidade operacional quando sujeito a variações de carga e condições operacionais transientes.

Os efluentes das indústrias de mobiliário de madeira são característicos por possuírem substâncias tóxicas prejudiciais para o meio ambiente (Santos *et al.*, 2010). Daí surge a importância da investigação do tratamento dos efluentes gerados por este grupo de indústrias, de forma a promover estudos sobre processos alternativos de tratamento e valorização de efluentes gerados pelas indústrias de cabines de pintura e envernizamento.

As indústrias alimentares são responsáveis por um grande consumo de água e pela emissão de um grande volume de efluentes por unidade produzida, sendo, muitas das vezes, estes efluentes poluentes contendo concentrações elevadas de material orgânico biodegradável (Mosey, 1981). Para além destes fatores, estas indústrias ainda geram um grande volume de lamas nas estações de tratamento. Atualmente existe um grupo específico de indústrias alimentares que constituem uma ameaça séria para o meio ambiente derivada da produção de grandes quantidades de efluentes líquidos complexos e concentrados, e caracterizados por elevados teores de sólidos e/ou gorduras. Este grupo de indústrias corresponde às indústrias de laticínios, matadouros, processamento de carnes, óleos alimentares, margarinas, entre outros (Nadais, 2002).

Os compostos biodegradáveis presentes nos efluentes das indústrias de laticínios são constituídos, essencialmente por açúcares, proteínas e gorduras, embora estes não sejam

habitualmente tóxicos ou prejudiciais, podem exercer uma carência de oxigénio substancial no meio recetor.

Devido à natureza biodegradável dos substratos presentes nos efluentes de indústrias de laticínios (Nadais *et al.*, 2014b), estes são adequados para o tratamento biológico.

1.1.1 INDÚSTRIA DE MOBILIÁRIO DE MADEIRA

A madeira é um recurso de origem natural e renovável, sendo uma fonte de matéria-prima para diversos produtos, destacando-se a produção de pasta de papel e o fabrico de móveis.

Em Portugal, no setor da indústria de mobiliário de madeira existem atualmente, 5.798 empresas em atividade, empregando cerca de 35.910 pessoas, e localizando-se a maioria das empresas (61 %) na zona norte do país (APIMA, 2014).

A nível nacional, este setor caracteriza-se pela predominância de pequenas e médias-empresas onde subsistem muitas unidades de estrutura familiar, com a particularidade de na maioria dos casos a mão-de-obra ser pouco qualificada. Neste tipo de indústrias, os níveis de produtividade divergem de empresa para empresa (Figueiredo *et al.*, 2000).

Na indústria de mobiliário de madeira são gerados diversos resíduos; na maioria dos casos estes resíduos podem ser reaproveitados e utilizados para: aquecimento, matéria-prima para a indústria de aglomerados e contraplacados, atividade agrícola, florestal avícola e pecuária. No entanto, os resíduos que não são aproveitados, como por exemplo resíduos de verniz, tintas e solventes orgânicos, são caracterizados pela elevada quantidade de poluentes. Existe, por isso, uma preocupação no que se refere ao seu destino final, a qual se traduz em Sistemas de Gestão dos Resíduos Industriais, os quais, na maioria das situações, não respondem eficazmente às necessidades da indústria deste setor. Nem todas as empresas têm sistemas de tratamento de Resíduos adequados (Figueiredo *et al.*, 2000).

O volume estimado de produção de Efluentes da Indústria de Mobiliário de Madeira (EIMM) a nível nacional é de cerca 680.539 m³.ano⁻¹ (Figueiredo *et al.*, 2000).

De acordo com Figueiredo *et al.* (2000) os processos de fabrico relativos aos subsectores da indústria de mobiliário de madeira englobam uma série de operações unitárias que podem, genericamente, ser agrupadas da seguinte forma:

1. Preparação da matéria-prima – que compreende um conjunto de operações de transformação, sendo geradas peças (tábuas de dimensões pré-definidas ou não), podendo estar sujeitas a outras operações;
2. Tratamento (Impregnação) – que consiste num processo que visa aumentar a durabilidade da madeira e/ou melhorar as suas características naturais;

3. Maquinagem – que abrange a junção de diferentes peças para a produção de produtos finais;
4. Acabamentos – que englobam a aplicação de produtos de proteção superficial ou de revestimentos, de forma a melhorar a qualidade do produto final e, simultaneamente aumentar a sua durabilidade.

A operação unitária responsável pela produção de efluentes com maior volume ou carga poluente é o envernizamento, pintura ou lacagem, por aplicação de vernizes, de tintas ou lacas e outras substâncias de cariz perigoso para o ambiente, por imersão, por pulverização, com rolos, cortinas ou outros sistemas semelhantes.

Na **Figura 1.2** é possível analisar as operações de uma unidade típica de transformação de mobiliário de madeira e respetivos consumos e emissões de efluentes industriais. O presente trabalho foca-se no tratamento de efluentes de cabine de pintura e envernizamento de indústrias de mobiliário de madeira (EIMM).

As características dos EIMM gerados pelas operações unitárias refletem a tecnologia aplicada aos diversos processos de fabrico, bem como os sistemas de tratamento adotados, variando de empresa para empresa. Frequentemente, os efluentes gerados por este tipo de indústrias poderá conter compostos orgânicos como cetonas, ésteres, hidrocarbonetos aromáticos (xileno e tolueno), resinas e compostos inorgânicos, como os empregados em pigmentos sintéticos. Estas substâncias têm um elevado potencial de toxicidade no meio ambiente (Santos *et al.*, 2010).

A **Tabela 1.1** apresenta os parâmetros físico-químicos característicos de um EIMM de cabine de pintura e envernizamento.

Geralmente, em Portugal, os EIMM são encaminhados para um centro de recolha e tratamento, onde os solventes são recuperados seguindo-se processos de coagulação e floculação que geram elevados volumes de lamas (Hazourli *et al.*, 2012), cujo destino final é a deposição em aterro. Sob o ponto de vista de eficiência e de otimização de tratamento de efluentes gerados por estas indústrias, este tratamento não se tem revelado o mais adequado (Ferreira, 2003). Por um lado, e de acordo com o Decreto-Lei n.º183/2009 (artigo 7º), a deposição em aterro de resíduos que detenham potencial para reciclagem e valorização deve ser minimizada através de restrições à admissão de resíduos. Assim, e ao nível da redução da carga tóxica, este tipo de tratamento não tem sido demonstrado como o mais eficiente na redução deste parâmetro.

Existe assim, a necessidade de estudar alternativas mais eficazes para o tratamento dos EIMM.

Tabela 1.1 – Parâmetros físico-químicos característicos do EIMM, adaptado de Santos *et al.* (2010)

Parâmetros	Média ⁽¹⁾	Mínimo	Máximo
CQO _T [g.L ⁻¹]	1,725 (0,375)	0,634	2,790
CQO _S [g.L ⁻¹]	0,770 (0,110)	0,495	0,934
CBO ₅ [g.L ⁻¹]	0,745 (0,150)	0,360	0,972
SST [g.L ⁻¹]	0,736 (0,130)	0,538	1,058
SSV [g.L ⁻¹]	0,639 (0,112)	0,428	0,876
P _{Total} [g.L ⁻¹]	0,507 × 10 ⁻³ (0,099 × 10 ⁻³)	0,305 × 10 ⁻³	0,702 × 10 ⁻³
N-TKN [g.L ⁻¹]	1,9 × 10 ⁻³ (1,2 × 10 ⁻³)	0,0	4,8 × 10 ⁻³
C:N:P [g CQO _T :g N ⁻¹ : g P ⁻¹]	350:0,39:0,10	-	-
Óleos e gorduras [g.L ⁻¹]	42,6 × 10 ⁻³ (1,55 × 10 ⁻³)	39,5 × 10 ⁻³	45,7 × 10 ⁻³
pH	6,35 (0,467)	5,42	7,29

(), desvios-padrão; ⁽¹⁾ Valores médios de cinco colheitas realizadas ao longo da monitorização de um reator UASB

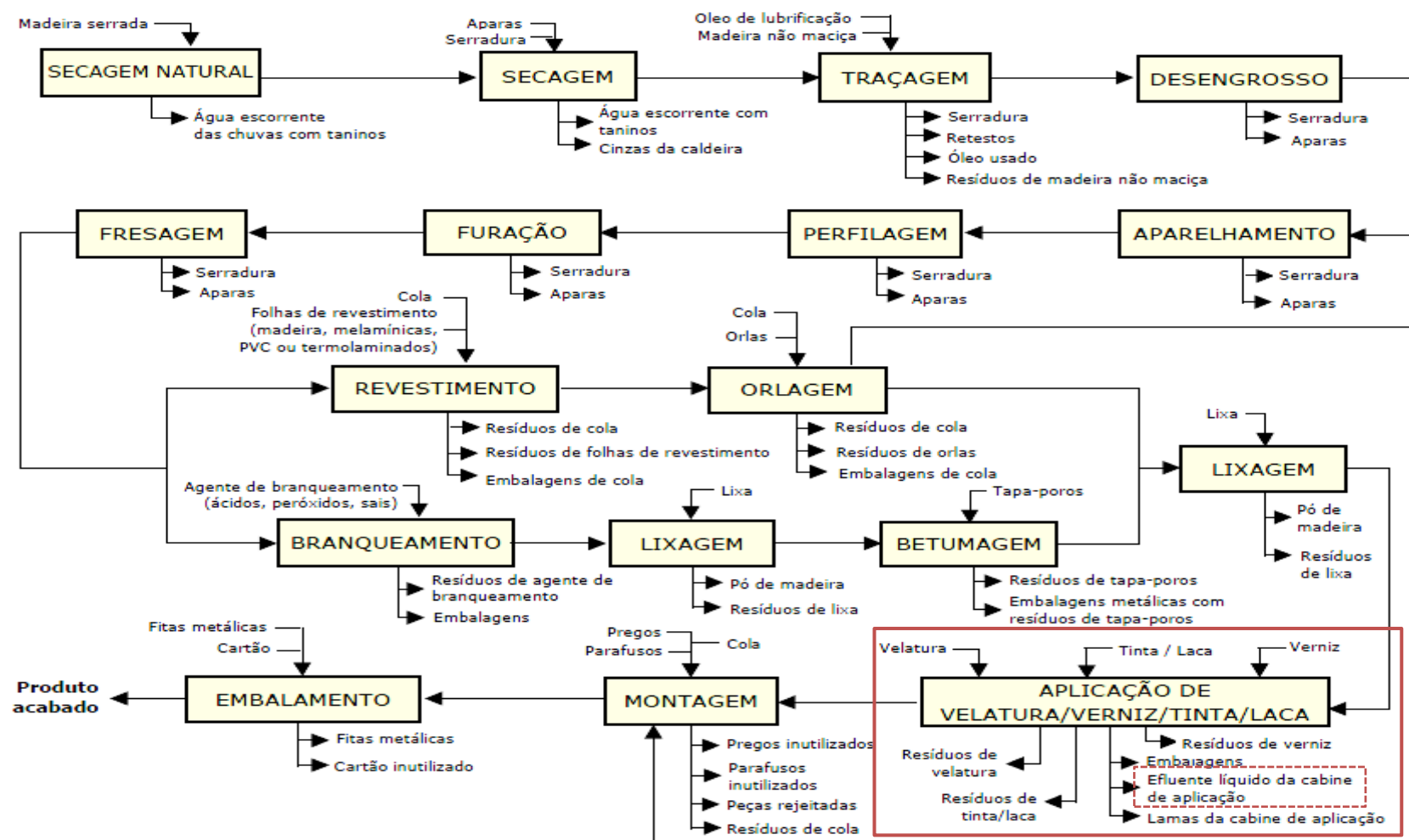


Figura 1.2 - - Diagrama exemplificativo das operações de uma unidade típica de transformação de mobiliário de madeira e respetivos consumos e emissões de efluentes industriais da indústria de mobiliário de madeira (Figueiredo *et al.*, 2000)

1.1.2 INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

O Sector da Indústria Agroalimentar representa o sector da indústria transformadora que gera maior riqueza, quer em Portugal, quer na União Europeia (INE, 2014).

As indústrias de leite e derivados constituem uma fração importante das indústrias alimentares e, tal como as outras atividades, têm efeitos no ambiente devido ao elevado consumo dos recursos (água, energia e matérias-primas) e à produção de efluentes (líquidos e sólidos). Desta forma, este setor industrial contribui significativamente para a poluição dos meios recetores, sendo, portanto, necessário e obrigatório o tratamento dos seus efluentes líquidos antes da descarga final (Nadais, 2002).

Em Portugal existem 705 empresas em atividade no setor da indústria de laticínios, empregando cerca de 37.164 pessoas. Relativamente ao número de empresas, a região do Centro representa 25,3% do setor, seguindo-se a região de Lisboa e Vale do Tejo com 23,1% (APIMA, 2014).

Tradicionalmente, este setor industrial era constituído, na maior parte dos casos, por pequenas unidades industriais localizadas próximas das regiões produtoras. Atualmente, e devido ao desenvolvimento das técnicas de armazenagem e preservação do leite fresco, a tendência é para a concentração da produção em unidades maiores.

Os produtos de laticínios provêm essencialmente do leite de vaca, do leite de cabra e do leite de ovelha, sendo a principal matéria-prima o leite de vaca. Este é constituído essencialmente por gorduras, açúcar, proteínas, vitaminas e minerais.

Segundo o INE (2014), grande parte do volume de leite processado nas indústrias de laticínios tem como destino a produção de leite e natas para consumo, seguindo-se a produção de iogurtes, leites acidificados, bebidas à base de leite e outros produtos frescos, sendo o restante utilizado no fabrico de queijos, manteigas, leite em pó e soro.

Relativamente aos produtos de laticínios provenientes do leite de vaca, constata-se que o leite para consumo é o mais representativo (**Figura 1.3**), seguindo-se os leites acidificados e o queijo (INE, 2013).

A produção no setor de laticínios envolve uma grande variedade de operações unitárias sendo, no entanto, grande parte delas são comuns aos vários processos de fabrico. Algumas destas operações consistem na clarificação, separação ou pasteurização do leite. Estas operações juntamente com a esterilização, a coagulação e a incubação podem ser consideradas como as operações principais. Na **Figura 1.4** apresentam-se as operações de uma unidade típica de transformação de leite cru em leite para consumo e respetivos consumos e emissões de efluentes industriais.

O nível de mecanização e automatização existentes em cada indústria alimentar, nomeadamente a utilização dos sistemas automáticos de lavagem e automação dos processos de fabrico, aumenta normalmente com a dimensão da unidade industrial.

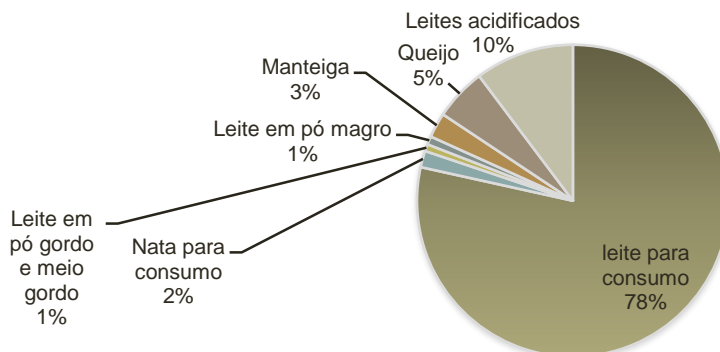


Figura 1.3 – Proporção do fabrico de produtos lácteos provenientes do leite de vaca em Portugal (adaptado de INE, 2013).

Um dos principais problemas ambientais respeitante à indústria de laticínios relaciona-se com a produção de efluentes líquidos. A água tem uma elevada importância neste tipo de indústria sendo utilizada em inúmeras operações, tais como as lavagens de equipamentos e instalações, arrefecimento, aquecimento, etc. O volume de água necessário para este setor é elevado podendo atingir os 15 L por cada litro de leite processado (Figueiredo *et al.*, 2001).

No ano de 2013 foram recolhidas 1.814.408 toneladas de leite a nível nacional (INE, 2013). Atendendo a quantidade de leite recolhido e o coeficiente do volume de efluente gerado por tonelada de leite processado (de $1,26 \text{ m}^3 \cdot \text{ton}^{-1}$; **Tabela 1.2**), o volume estimado para efluentes da indústria de laticínios (EIL) a nível nacional é de $2.286.154 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$.

Os efluentes líquidos produzidos por este setor industrial têm diversas características, sendo a mais relevante a elevada carga orgânica que se deve às perdas de produto e matérias-primas que são arrastadas pelas águas de lavagem do equipamento e das instalações ao longo do processo de fabrico.

As principais fontes de efluentes líquidos na indústria de laticínios são (Figueiredo *et al.*, 2001):

1. Lavagem de tanques no cais de receção do leite;
2. Produto residual que subsiste nas tubagens, bombas, tanques, cubas e equipamento do processo;
3. Misturas aquosas de leite e sólidos suspensos descarregados durante os arranques, paragens e mudanças de produto de pasteurizadores, separadores, clarificadores e evapores;

4. Derrames e fugas devido à utilização imprópria do equipamento ou falta de manutenção;
5. Perdas na operação de enchimento;
6. Soro resultante do processo de fabrico do queijo.

Tal como foi referido, uma instalação industrial de laticínios encontra-se envolvida na produção simultânea de diversos produtos. As correntes de efluentes originados a partir das várias linhas de produção são descarregadas em períodos distintos, resultando um efluente final com variações significativas de volume e de características físicas e químicas (Totzke, 1992). Esta diversidade de produtos e de técnicas de produção impede a formulação específica das características de um efluente típico da indústria de laticínios (Totzke, 1992). Entretanto, e de acordo com Nadais (2002), podem ser descritas algumas características gerais, comuns às diversas indústrias de laticínios, nomeadamente:

1. A presença de níveis elevados de CQO, CBO, óleos e gorduras, proteínas e cálcio.
2. A utilização de culturas bacteriológicas no fabrico de numerosos produtos.
3. A necessidade de ciclos de limpeza e produções descontínuas, em todos os processos produtivos, resultando numa grande flutuação de caudais e características do efluente.
4. A aplicação, a altas temperaturas de ácidos, bases desinfetantes e água durante os ciclos de limpeza.
5. A utilização de desinfetantes e detergentes com o intuito de impedir a atividade biológica no sistema de produção os quais podem inibir o crescimento biológico na estação de tratamento de efluentes. A equalização possui um papel preponderante na diluição destes compostos para concentrações não tóxicas.
6. A descarga frequente de matéria-prima, produto final e/ou produtos químicos.

A **Tabela 1.2** refere os parâmetros físico-químicos característicos de um EIL encontrados na literatura.

Relativamente ao destino dos efluentes, a maior parte das empresas em atividade que aderiram ao Contrato de Adaptação Ambiental possuem ETAR própria, enquanto que as restantes empresas procedem ao descarregamento dos seus efluentes diretamente nos coletores municipais ou no meio hídrico (Figueiredo *et al.*, 2001).

Algumas empresas optaram por implementar “Programas de Prevenção da Poluição” conduzindo a uma melhoria da eficiência do processo de fabrico e, conseqüentemente, a benefícios económicos, para além de reduzir o impacte ambiental decorrente da atividade produtiva (Figueiredo *et al.*, 2001).

Estes “Programas de Prevenção da Poluição” contemplam a otimização do consumo de matérias-primas, a sua substituição, modificações ao nível dos processos ou equipamentos, adoção de medidas que conduzem à minimização de desperdícios, reutilização e recuperação de solventes e de outros produtos, e ações de formação (Figueiredo *et al.*, 2001). A gestão da água é vital para reduzir os custos associados, quer ao nível do seu consumo quer ao nível do tratamento de efluentes. Nesse sentido, tem vindo a haver, por parte dos industriais e dos fabricantes de equipamento, um esforço no sentido da aplicação de medidas/tecnologias com o intuito de reduzir o consumo de água.

O tratamento de efluentes adotado pela maioria das empresas das indústrias de laticínios é geralmente constituído por três fases: pré-tratamento (composto pelas operações de gradagem, desengorduramento, que permite a remoção de gorduras e equalização), remoção de carga orgânica em sistema biológico e polimento final (Talbot, 1992).

Nos últimos anos tem-se investido progressivamente na prevenção de resíduos gerados pelas indústrias de laticínios. Se houver uma redução significativa na quantidade de resíduos gerados ao longo do processo produtivo, menores serão os custos associados ao seu armazenamento, manuseamento, transporte, tratamento e/ou deposição.

O leite presente nos efluentes de indústrias de laticínios é constituído por compostos orgânicos complexos que originam elevados valores de CQO e CBO como açúcares (sobretudo lactose), proteínas (das quais a caseína é a mais abundante) e lípidos. Estes últimos são constituídos por triglicerídeos (de cadeia curta, de cadeia média e de cadeia longa) e diglicerídeos (Gomes *et al.*, 2008).

Tabela 1.2 - Parâmetros físico-químicos característicos do EIL, apresentados na literatura.

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo	Nº de referências utilizadas	Referências utilizadas
CQO _T [g CQO _T .L ⁻¹]	3,091 (1,405)	0,633	6,500	21	(a); (b); (c); (d); (e); (f); (g); (h); (i); (j); (k); (l); (m); (n); (o); (p); (q); (r); (t)
CBO ₅ [g .L ⁻¹]	1,647 (0,808)	0,241	2,600	19	(a); (b); (c); (d); (e); (f); (g); (h); (i); (j); (k); (m); (n); (p); (q); (s)
SST [g .L ⁻¹]	0,734 (0,567)	0,056	2,500	17	(a); (b); (c); (d); (f); (h); (i); (j); (k); (l); (m); (n); (o); (q); (r); (s)
SSV [g .L ⁻¹]	0,541 (0,212)	0,250	0,804	6	(e); (k); (n); (p); (r);
P _{total} [g .L ⁻¹]	0,047 (0,032)	0,007	0,130	17	(a); (b); (c); (d); (e); (g); (h); (k); (l); (n); (o); (p); (q); (r); (t)
N-TKN [g .L ⁻¹]	0,101 (0,072)	0,036	0,296	18	(a); (c); (d); (e); (f); (g); (h); (k); (l); (n); (p); (q); (r); (s); (t)
C:N:P [g CQO:g N ⁻¹ : g P ⁻¹]	350:11,5:5,3	-	-	21	(a); (b); (c); (d); (e); (f); (g); (h); (i); (j); (k); (l); (m); (n); (o); (p); (q); (r); (t)
Óleos e gorduras [g .L ⁻¹]	0,355 (0,203)	0,060	0,690	9	(b); (c); (g); (h); (i); (j); (k); (q); (t)
Alcalinidade [g CaCO ₃ .L ⁻¹]	0,408 (0,220)	0,225	0,652	3	(k); (l); (p)
T [°C]	26,5 (2,1)	25,0	28,0	2	(c); (d)
pH	8,28 (1,56)	4,60	10,50	19	(a); (b); (c); (d); (e); (f); (g); (h); (i); (j); (k); (l); (n); (p); (q); (s); (t)
Consumo de água [m ³ .m ⁻³ de leite processado]	3,683 (1,700)	2,000	5,400	3	(c); (d)
Caudal de efluente [m ³ .ton ⁻¹ de leite processado]	1,26 (0,00)	-	-	1	(p)

(), desvios-padrão

Referências: (a) Harper, 1974; (b) Brown e Pico, 1979; (c) Nysten, 1981; (d) González *et al.*, 1982; (e) Berg e Kennedy, 1983; (f) Lo *et al.*, 1985; (g) Rico *et al.*, 1991; (h) Rusten *et al.*, 1992; (i) Timofeyeva, 1992; (j) Anderson *et al.*, 1994; (k) Kasapgil *et al.*, 1994; (l) Hamoda e Al-Awadi, 1995; (m) Kolarski e Nyhuis, 1995; (n) Monroy *et al.*, 1995; (o) Rusten *et al.*, 1996; (p) Danalewich *et al.*, 1998; (q) Craggs *et al.*, 2000; (r) Koyuncu *et al.*, 2000; (s) Shamir *et al.*, 2001; (t) Totzke, 2001.

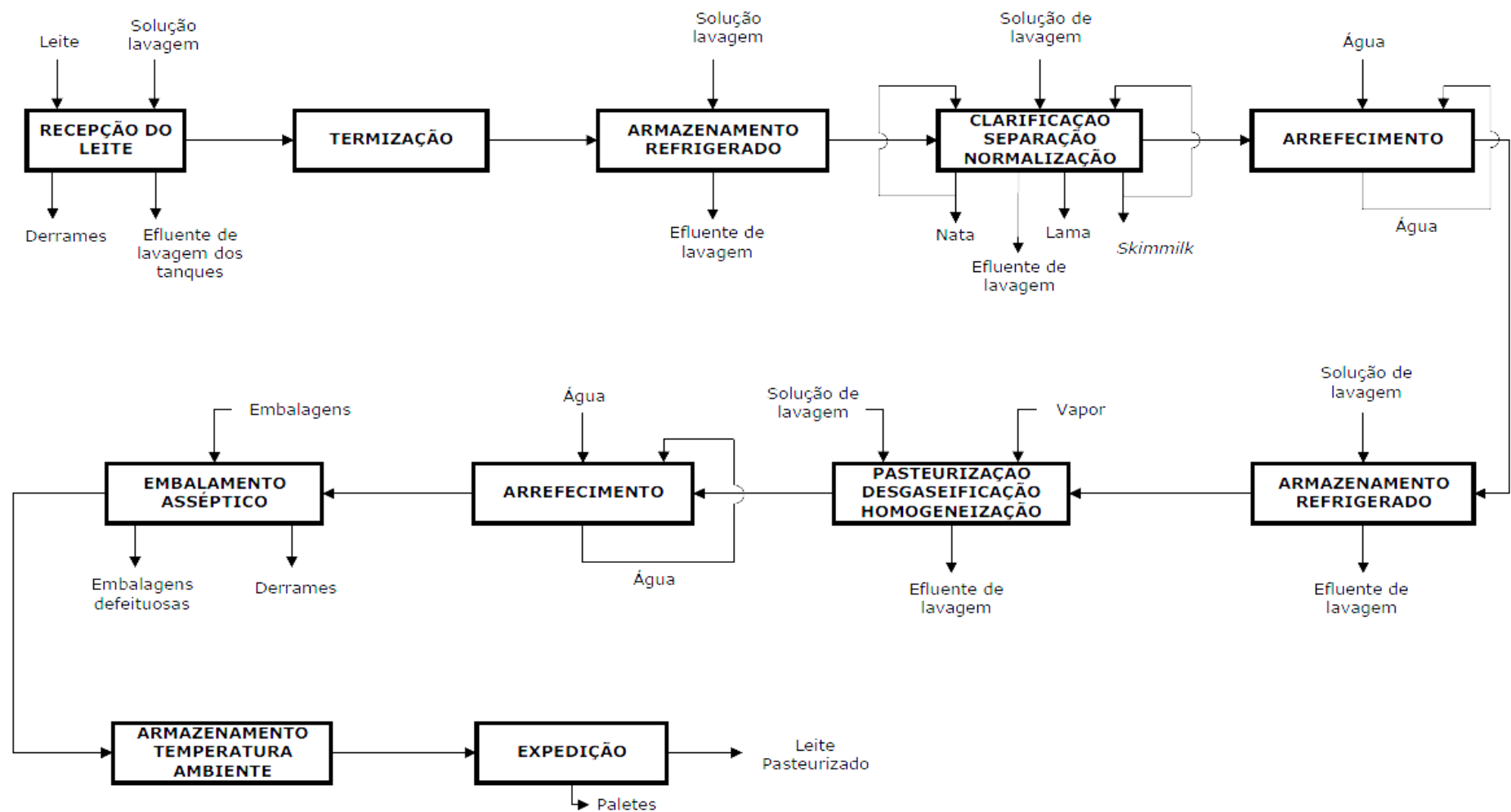


Figura 1.4 – Diagrama exemplificativo das operações de uma unidade típica de transformação de leite cru em leite para consumo e respetivos consumos e emissões de efluentes industriais da indústria de laticínios (Figueiredo *et al.*, 2001)

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia tem elevado potencial para a produção de um combustível renovável, o metano (CH_4), que pode ser utilizado em diversas vertentes no setor energético, especialmente como fonte de calor para aquecimento de vapor de água para caldeiras e geração de eletricidade (CEWEP, 2014). Relativamente aos sistemas de tratamento anaeróbios de águas residuais, os benefícios deste tipo de tratamento são evidentes; para além da produção de energia, estão relacionados com a baixa produção de biomassa excedente; a baixa necessidade energética e de espaço; elevada eficiência de remoção de organismos patogénicos; e adequação das lamas para fertilização de campos agrícolas (Gunnerson e Stuckey, 1986; Ward, Hobbs *et al.*, 2008).

Tal como referem Lettinga *et al.* (1997), o processo de digestão anaeróbia poderá ser viável, num futuro próximo, aplicado como pré-tratamento de qualquer tipo de efluente industrial ou doméstico, desde que se aplique a tecnologia adequada, se proceda a uma aclimatização do consórcio microbiológico e se mantenham as condições ambientais ótimas. O efluente a tratar pode ter diversas características, podendo ser ou não muito concentrado em matéria orgânica ou diluído e abranger uma gama alargada de temperaturas operacionais.

Comparativamente com os processos aeróbios, os processos anaeróbios têm-se revelado mais complexos no que diz respeito à bioquímica e microbiologia envolvidas no sistema bem como à diversidade de processos metabólicos na comunidade microbiológica (Harremoes, 1978).

A digestão anaeróbia (DA) é o processo biológico através do qual os substratos orgânicos, e ocasionalmente inorgânicos, são degradados na ausência de oxigénio para produzir um gás combustível, o metano (CH_4), e dióxido de carbono (CO_2), que constituem o biogás (Gunnerson e Stuckey, 1986). Outros componentes encontram-se presentes no biogás em quantidades vestigiais como o hidrogénio molecular (H_2), sulfureto de hidrogénio (H_2S) e azoto (N_2 , NH_3) (Henze *et al.*, 1997). Para além deste gás, a matéria orgânica também é convertida em biomassa microbiana.

Devido às interações entre as diferentes etapas do processo anaeróbio, é fundamental que exista uma relação equilibrada entre os diferentes grupos tróficos de microrganismos presentes neste processo (Alves *et al.*, 1995). A otimização dos processos de digestão anaeróbia é relevante na medida em que permite a maximização das eficiências de metanização, de produção de hidrogénio e de Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV's) (Bengtsson *et al.*, 2008).

Na digestão anaeróbia são degradados diversos compostos, que agrupados se podem classificar como os substratos primários (presentes no efluente a tratar), os substratos

intermediários e os produtos finais. Os substratos primários podem ser constituídos por óleos, gorduras, hidratos de carbono e proteínas. Os substratos intermediários podem corresponder a uma diversidade de compostos. Os produtos finais são geralmente constituídos pelo metano e dióxido de carbono.

O processo de digestão anaeróbia realiza-se em quatro fases principais: a hidrólise, a acidogénese ou fermentação, a acetogénese e a metanogénese (Alves *et al.*, 1995), **Figura 1.5**. Estas fases são asseguradas por um consórcio microbiano (membros do domínio *Bacteria* e *Arquea*) que constitui a cadeia trófica metanogénica (Angenent *et al.*, 2004).

As fases do processo de digestão anaeróbia podem ser subdivididas em sete etapas principais responsáveis pela produção de metano, tal como se pode ver na **Figura 1.5**, sendo elas:

1. Hidrólise da matéria orgânica particulada, nomeadamente proteínas, hidratos de carbono e lípidos, ocorrendo a conversão nos seus monómeros, designadamente aminoácidos, açúcares e ácidos gordos de cadeia longa.
2. Fermentação de aminoácidos e açúcares.
3. Oxidação anaeróbia de ácidos gordos de cadeia longa a produtos intermediários e hidrogénio.
4. Oxidação anaeróbia de produtos intermediários (ácidos voláteis, excluindo o acetato) a acetato e hidrogénio.
5. Homoacetogénese, ocorrendo a produção de acetato a partir do hidrogénio e dióxido de carbono e vice-versa.
6. Conversão do acetato a metano pela ação dos microrganismos metanogénicos acetoclásticos.
7. Conversão do hidrogénio a metano pela ação dos microrganismos metanogénicos hidrogenotróficos.

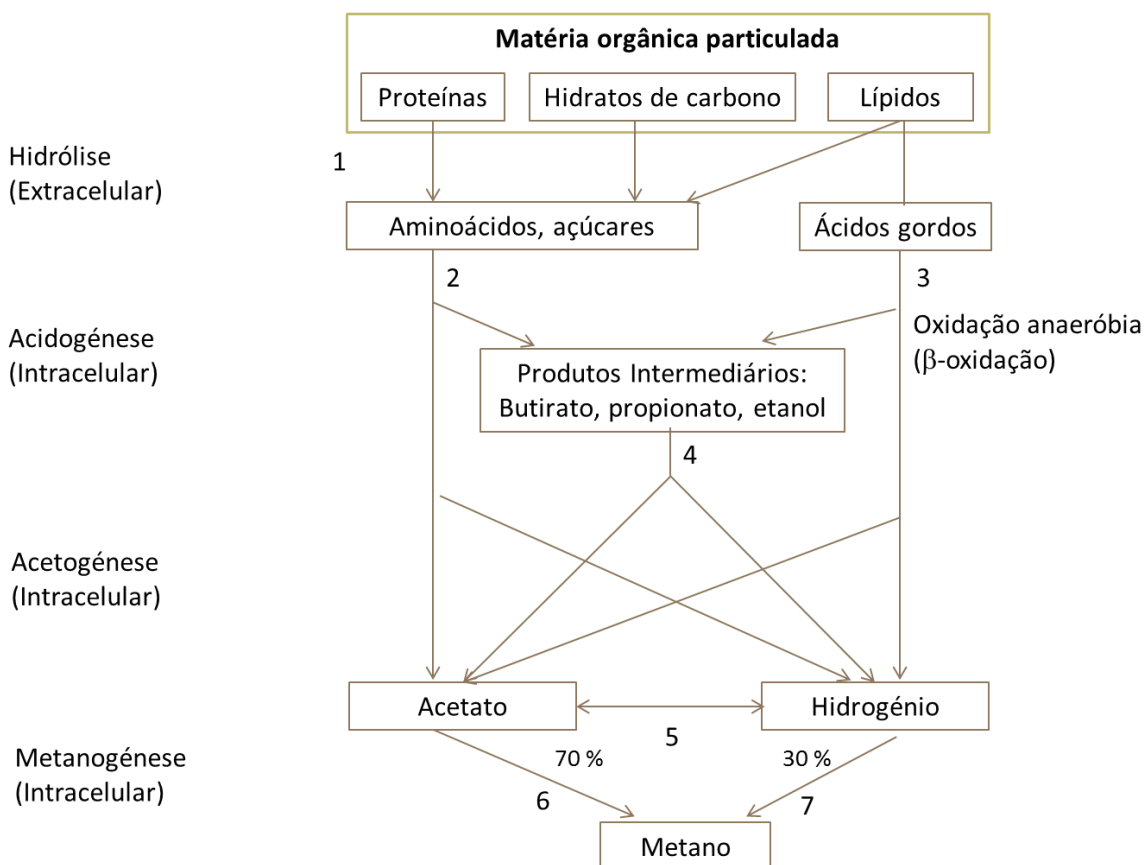


Figura 1.5 – Esquema das fases do processo de digestão anaeróbia (adaptado de Alves *et al.*, 1995).

1.2.1.1 FASES DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

1.2.1.1.1 Hidrólise

A fase inicial do processo de digestão anaeróbia corresponde à degradação de substratos complexos (incluindo moléculas de grandes dimensões e insolúveis) em substratos fermentáveis (Pavlostathis e Giraldo-Gomez, 1991). Nesta fase, os microrganismos segregam enzimas extracelulares que catalisam os polímeros, ocorrendo a conversão dos biopolímeros (proteínas, hidratos de carbono e lípidos) nos seus monómeros mais simples (aminoácidos, açúcares e ácidos gordos de cadeia longa). Desta forma, na hidrólise, as proteínas são degradadas a peptídeos, os polissacarídeos a açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e os lípidos a ácidos gordos de cadeia longa (AGCL) e glicerol. Estas transformações são asseguradas por um grupo variado de microrganismos anaeróbios facultativos.

A velocidade da hidrólise é afetada por um grande número de fatores, salientando-se a superfície específica e o tipo de substrato (Eastman e Ferguson, 1981), no entanto, este processo é geralmente lento, sendo os sólidos hidrolisados mais lentamente do que os outros materiais. No caso de substratos muito complexos, este pode ser o passo limitante de todo o processo de

degradação anaeróbia (Parkin e Owen, 1986), por outro lado, e no caso de os substratos serem facilmente hidrolisados, a metanogénese será a etapa limitante do processo.

Os lípidos constituídos essencialmente por triglicerídeos (também chamados de gorduras neutras) são hidrolisados, por lípases, no meio extracelular sequencialmente a diacilgliceróis, monoacilgliceróis e, por fim, a AGCL e glicerol (Thomson *et al.*, 1999). Geralmente, a hidrólise dos triglicerídeos ocorre rapidamente durante o processo da digestão anaeróbia, não sendo, consequentemente considerada como a etapa limitante do processo (Vidal *et al.*, 2000). No entanto, segundo Rinzema *et al.* (1993) a acumulação de espumas contendo frações lipídicas não digeridas pode ter efeitos negativos na digestão anaeróbia, e assim, o passo da hidrólise poderá ser relevante nesses casos.

Na fase da hidrólise, nem todo o substrato é hidrolisado, existindo diversos fatores que podem interferir na hidrólise do substrato tais como a temperatura de operação do reator, o tempo de residência de substrato no reator (afetando o contato do substrato com a biomassa), a composição do substrato, a dimensão das partículas, o pH do meio, a concentração de ião amónio (NH_4^+) e catião nitrato (NO_3^-) e a concentração de produtos de hidrólise (Lettinga *et al.*, 1997).

1.2.1.1.2 Acidogénese

Na fase da acidogénese, os monómeros produzidos na hidrólise sofrem fermentação e são convertidos a produtos intermediários (butirato, propionato e etanol), dióxido de carbono (CO_2), hidrogénio (H_2), amónia (NH_3) e sulfureto de hidrogénio (H_2S). Dos produtos intermediários destacam-se os AOV's, nomeadamente o ácido acético, o ácido propiónico, o ácido iso-butírico, o ácido n-butírico, o ácido iso-valérico, o ácido n-valérico e o ácido n-capróico (Van Haandel e Lettinga, 1994; Alexiou, 1998).

Esta etapa depende de dois tipos de bactérias, as bactérias anaeróbias obrigatórias e as bactérias anaeróbias facultativas. Estas últimas têm uma grande importância no processo de digestão anaeróbia, pois consomem o oxigénio eventualmente dissolvido no meio, mantendo assim o baixo potencial redox. No entanto, a etapa da acidogénese é realizada, maioritariamente, por bactérias anaeróbias obrigatórias. Entre o grupo diversificado de bactérias anaeróbias obrigatórias destacam-se: *Ruminococcus*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Propionibacterium* e *Escherichia*. Os produtos metabólicos gerados pela atividade das bactérias acidogénicas são substratos importantes para as bactérias acetogénicas e para as bactérias metanogénicas (Abreu, 2007).

A população acidogénica representa cerca de 90% da população microbiana total na digestão anaeróbia (Zeikus, 1980) e apresenta reduzidos tempos de duplicação, pelo que esta nunca é uma etapa limitante do processo (Fonseca e Teixeira, 2007).

Nesta fase, o H_2 desempenha um papel importante na distribuição dos produtos do processo. Geralmente, nos digestores anaeróbios em boas condições operacionais, a

concentração de H_2 é normalmente baixa devido à elevada capacidade de utilização de H_2 por parte das bactérias utilizadoras de hidrogénio (bactérias sulfato-redutoras e microrganismos acetogénicos e metanogénicos hidrogenotróficos) (Guwy *et al.*, 1997; Rodriguez *et al.*, 2006). Na ocorrência de sobrecargas orgânicas, hidráulicas, ou de choques térmicos, a concentração de hidrogénio pode aumentar significativamente, conduzindo à acumulação de propionato e outros ácidos voláteis (Lau e Fang, 1997).

1.2.1.1.3 Acetogénese

A etapa da acetogénese consiste na transformação dos produtos da acidogénese em substratos necessários à metanogénese, sendo eles: o acetato, dióxido de carbono e hidrogénio. Está envolvida a ação de dois grupos de bactérias: as homoacetogénicas e as sintróficas.

As bactérias homoacetogénicas produzem acetato a partir de hidrogénio e dióxido de carbono ou de outros compostos multicarbonados como por exemplo açúcares. Devido à facilidade em utilizar diversos substratos, a presença destas bactérias é determinante nos digestores anaeróbios (Zehnder e Stumm, 1988). No entanto, na presença de efluentes de difícil degradação, onde existe uma maior disponibilidade de eletrões na matéria orgânica, poderá ocorrer maior formação de hidrogénio em proporção à formação de dióxido de carbono devido à maior facilidade de redução do mesmo (Van Haandel e Lettinga, 1994). Por outro lado, e dada a heterogeneidade do grupo, as bactérias acetogénicas podem crescer numa variedade de substratos como açúcares, monóxido de carbono (CO), compostos aromáticos e álcoois (Diekert, 2000). Caso ocorra um acréscimo rápido da concentração de matéria orgânica, pode resultar um acréscimo da produção de ácidos com consequente queda do pH podendo ser prejudicial para o desempenho da etapa metanogénica.

As bactérias sintróficas são consideradas as bactérias produtoras obrigatórias de hidrogénio e necessitam da presença de microrganismos consumidores do hidrogénio que é produzido durante a oxidação dos produtos da acidogénese (O.Flaherty *et al.*, 2006; Fuentes *et al.*, 2008). Estas bactérias sintróficas estão associadas aos microrganismos metanogénicos hidrogenofílicos ou às bactérias sulfato-redutoras, caso exista sulfato no meio. Os primeiros utilizam o H_2 para a produção de CH_4 . As bactérias sulfato-redutoras utilizam o sulfato como recetor terminal de eletrões para a oxidação do hidrogénio molecular.

Nesta fase, os AGCL são convertidos a acetato e H_2 por um grupo de bactérias acetogénicas nomeadamente as sintróficas através do processo β -oxidação (Rinzema, 1988).

Os AGCL e glicerol provenientes da hidrólise dos triglicerídeos entram nas células dos microrganismos onde são, posteriormente degradados via β -oxidação e fermentação (Hwu, 1997). Nos digestores anaeróbios, os microrganismos responsáveis pelo processo β -oxidação são extremamente dependentes dos microrganismos metanogénicos hidrogenotróficos (Gunnerson e Stuckey, 1986).

Segundo diversos autores, a concentração de AGCL e o seu número de ligações (Hanaki *et al.*, 1981; Angelidaki e Ahring, 1992) podem contribuir para inibir ou retardar tanto o processo β -oxidação como a metanogénese hidrogenotrófica (Hanaki *et al.*, 1981; Rinzema *et al.*, 1994). Esta inibição poderá estar relacionada com a presença de AGCL e a sua ação prejudicial pela adsorção à biomassa (Hwu *et al.*, 1998).

Grande parte dos microrganismos, isolados a partir de digestores anaeróbios que se encontram envolvidos na oxidação de AGCL pertence ao grupo microbiano *Syntrophomonadaceae* (Roy *et al.*, 1986; Lorowitz *et al.*, 1989; Pereira *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2004; Hatamoto *et al.*, 2007a; Hatamoto *et al.*, 2007b; Hatamoto *et al.*, 2007c; Sousa *et al.*, 2007a; Sousa *et al.*, 2007b; Sousa *et al.*, 2007c). No entanto, existem também outros grupos de microrganismos envolvidos neste processo tais como os pertencentes aos filos *Spirochaetes*, *Bacteroides*, *Firmicutes* e *Proteobacteria* (Pereira *et al.*, 2002; Shigematsu *et al.*, 2006; Hatamoto *et al.*, 2007b; Hatamoto *et al.*, 2007c; Sousa *et al.*, 2007b). Além do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae*, a capacidade de oxidação de AGCL apenas foi demonstrada e reconhecida em membros da família *Syntrophaceae*, do filo *Firmicutes* (Grabowski *et al.*, 2005).

1.2.1.1.4 Metanogénese

A etapa final do processo de digestão anaeróbia é a metanogénese na qual se verifica a produção de metano por duas vias distintas (**Figura 1.5**). A via mais importante da produção de metano (70%) é a partir do acetato devido à ação dos microrganismos metanogénicos acetoclásticos que se encontram associados à fermentação do ácido acético e que quebram o acetato em metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). A outra via que é responsável pela produção de cerca de 30% de metano, deve-se à ação dos microrganismos metanogénicos hidrogenotróficos que utilizam o H_2 como dador de eletrões e o CO_2 como aceitador de eletrões para formar CH_4 (Van Haandel e Lettinga, 1994).

Os microrganismos metanogénicos acetoclásticos representam o elo mais fraco de toda a cadeia de degradação anaeróbia no que respeita à sua resistência a condições adversas, tais como choques orgânicos e choques hidráulicos ou ainda à presença de substâncias tóxicas (Coates *et al.*, 1996). Nos processos anaeróbios foram identificados dois géneros de microrganismos metanogénicos acetoclásticos: *Methanosaeta* e *Methanosarcina*.

Os microrganismos metanogénicos hidrogenotróficos desempenham um papel regulador crucial no processo anaeróbio, uma vez que controlam os produtos obtidos pela atividade das bactérias fermentativas e estabelecem as condições termodinâmicas requeridas para a degradação dos AOV's (McInerney, 1999).

A metanogénese é caracterizada pela transformação de grande parte do carbono orgânico em compostos gasosos (metano e dióxido de carbono) sendo os microrganismos metanogénicos (microrganismos do domínio *Archaea*) os responsáveis por esta fase do processo de digestão

anaeróbia. Estes são estritamente anaeróbios, portanto só proliferam e produzem metano na ausência de O₂. Estes microrganismos dependem do substrato fornecido pelas bactérias acidogénicas, sendo fundamental para o processo uma interação entre os diversos microrganismos (Chernicharo, 1997).

Os microrganismos metanogénicos degradam apenas substratos com um número reduzido de átomos de carbono e são suscetíveis a alterações ambientais, como choques de temperatura, oscilações do pH, altas concentrações de ácidos orgânicos e presença de material tóxico no meio reacional, apresentando uma baixa taxa de crescimento e uma lenta capacidade de multiplicação. Consequentemente, esta etapa é, muitas vezes, o passo limitante da globalidade do processo de digestão anaeróbia (Lawrence, 1971; Chernicharo, 2007).

Resumindo, a digestão anaeróbia é constituída por uma série de reações biológicas bastante variadas e em estreita ligação. O equilíbrio destas diferentes reações é responsável pela manutenção do ecossistema completo da digestão anaeróbia.

1.2.1.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

O bom desempenho do processo de digestão anaeróbia requer um controlo rigoroso das condições de operação dos reatores uma vez que depende fortemente da interação das bactérias presentes na etapa de fermentação acidogénica e dos microrganismos metanogénicos. Os microrganismos metanogénicos são os que refletem maior vulnerabilidade às mudanças das condições ambientais (Chernicharo, 1997).

As condicionantes que podem interferir no processo de digestão anaeróbia são diversas, sendo dependentes do tipo de efluente a tratar, das cargas orgânicas, das velocidades ascensionais e dos fatores ambientais intervenientes no processo. Destes últimos, os que têm maior relevância no bom desempenho dos reatores são: os nutrientes, a temperatura, o pH e alcalinidade, a toxicidade e inibição.

1.2.1.2.1 Nutrientes

A insuficiência de nutrientes poderá conduzir a um decréscimo dos microrganismos presentes no meio e consequentemente limitar a etapa da metanogénese bem como a eficiência e estabilidade operacional (Carrondo *et al.*, 1987). Por outro lado, o excesso de nutrientes pode provocar a proliferação de biomassa, ocorrendo a produção de lamas em excesso (Lettinga, 1995) ou ainda tornar o meio tóxico para o desenvolvimento de microrganismos (Rajeshwari *et al.*, 2000). Como tal, e segundo Rajeshwari *et al.* (2000), a aplicação adequada de macronutrientes (contendo azoto, fósforo, potássio, enxofre, cálcio e magnésio) e micronutrientes (constituídos por ferro, níquel, zinco, manganês e cobre) é fundamental para a otimização do crescimento de microrganismos, essencialmente dos metanogénicos.

O azoto e fósforo são os nutrientes que têm maior destaque no processo de digestão anaeróbia, devendo ser aplicados ao meio em quantidades adequadas. As concentrações de carbono e azoto determinam, muitas vezes, o desempenho do processo de digestão anaeróbia, uma vez que um destes elementos constitui normalmente um fator limitante. No processo de DA, o carbono constitui a fonte de energia para os microrganismos, enquanto o azoto é necessário para a síntese de proteínas, estimulando o crescimento microbiano. Se a concentração de azoto for limitante, as populações microbianas serão reduzidas retardando o tempo de decomposição do carbono disponível. De acordo com Chernicharo (2007), a relação ideal de carbono, azoto e fósforo (C:N:P) no tratamento de efluentes em digestores anaeróbios para biomassa anaeróbia de baixo crescimento (aproximadamente 0,05 g SSV. g CQO⁻¹) é de 350:5:1. Se a biomassa adquirir um elevado potencial de crescimento (aproximadamente 0,15 g SSV. g CQO⁻¹) a relação ideal é de 350:1,75:0,35. No entanto, Weiland e Rozzi (1991) apresentaram uma gama mais alargada da relação de C:N:P de 350: (3,5-35): (3,5-17,5).

1.2.1.2.2 Temperatura

A temperatura do meio é outro dos fatores que interfere na eficiência do processo de degradação anaeróbia influenciando a atividade de microrganismos, nomeadamente na sua velocidade de crescimento (Soto *et al.*, 1992). Atendendo à atividade microbiológica são consideradas três gamas de temperaturas adequadas (Carrondo e Reis, 1987), sendo elas: a gama psicrófila (temperaturas inferiores a 20°C), a gama mesófila (temperaturas compreendidas entre os 20°C e os 45°C) e a gama termófila (temperaturas superiores a 45°C) (Coates *et al.*, 1996).

Nos últimos anos têm sido realizados diversos estudos relativos à influência da temperatura aplicada no processo de degradação anaeróbia (Yu e Fang, 2003). Segundo esses estudos, os microrganismos metanogénicos atingem o seu crescimento máximo na gama mesófila, para temperaturas compreendidas entre os 30°C e os 38°C, e na gama termófila para temperaturas entre os 49°C e os 57°C. Para temperaturas mais reduzidas existe maior sensibilidade à presença de substratos complexos e a variações do tempo de retenção hidráulico, conduzindo a menores eficiências de remoção (Viraraghavan e Kikkeri, 1990).

A aplicação de temperaturas termófilas possibilita a obtenção de maiores taxas de remoção, devido às maiores taxas de crescimento de microrganismos, bem como a destruição de microrganismos patogénicos e uma boa separação da fração sólida e líquida (Kim *et al.*, 2002). No entanto, a aplicação de temperaturas elevadas conduz à rápida lise celular (Henze e Harremões, 1983) e à vulnerabilidade dos microrganismos na presença de componentes tóxicos ou a variações de carga orgânica, tornando os mesmos mais sensíveis a esta temperatura provocando a instabilidade do processo (Parkin e Owen, 1986). Por esta razão, a maior parte dos digestores anaeróbios são operados à temperatura mesófila (Carrondo, 1980).

1.2.1.2.3 pH e alcalinidade

Apesar de nem todos os grupos tróficos apresentarem o mesmo grau de sensibilidade ao pH, a maior parte dos microrganismos envolvidos no processo de digestão anaeróbia apresentam uma elevada sensibilidade a variações deste parâmetro (Lema *et al.*, 1991). Os microrganismos metanogénicos são os mais afetados por estas variações podendo estar sujeitos a alterações importantes na constituição microbiana dos consórcios. Para além da taxa de crescimento dos microrganismos, as variações do pH também poderão interferir no metabolismo dos microrganismos, nomeadamente na sua morfologia e estrutura. Estas alterações encontram-se associadas à utilização das fontes de carbono e energia (Sakharova e Rabotnova, 1976) e a fenómenos de adesão e floculação (Forage *et al.*, 1985). Por outro lado, o pH influencia a toxicidade do meio pelo ião amónio (NH_4^+), pelos ácidos voláteis e pelo H_2S . Na presença de valores elevados de pH forma-se preferencialmente a forma não ionizada do ião amónio, o NH_3 (McCarty, 1964). Para valores reduzidos de pH, ocorre o deslocamento dos equilíbrios ácido-base dos ácidos voláteis e do H_2S , no sentido das formas não ionizadas (Särner, 1986, Andrews e Graef, 1971) que penetram na membrana celular, dissociam-se e provocam o aumento da concentração intracelular de hidrogénio.

O pH do efluente depende das condições ambientais aplicadas ao reator e da natureza do substrato (Guerrero *et al.*, 1999).

Caso a taxa de produção de AOV's exceda a taxa máxima de utilização de ácido acético e H_2 pelos microrganismos metanogénicos, os ácidos orgânicos em excesso acumulam-se, baixando o pH. Quando o pH é mais elevado forma-se preferencialmente ácido acético e ácido propiónico; por outro lado, se o pH é reduzido, ocorre preferencialmente a formação de ácido butírico e ácido valérico (Albuquerque *et al.*, 2007). Malina e Pohland (1992) sugerem que o limiar de toxicidade relativa à concentração de AOV's totais nos sistemas anaeróbios é de 3 000 mg Ac.L^{-1} .

A realização de uma digestão anaeróbia equilibrada depende de valores de pH ótimos para a atividade dos microrganismos metanogénicos, que crescem numa gama estrita de pH entre 6,4 e 7,5 (Kugelman e Chin, 1971). Segundo Seagren *et al.* (1991), valores de pH superiores a 8,1 inibem a atividade dos microrganismos metanogénicos devido a efeitos ao nível celular, como a atividade enzimática, transporte membranar ou a força-motriz de prótons. Nos digestores anaeróbios, se o pH atingir níveis inferior a 6,2, a produção de metano pode ficar comprometida bem como a globalidade do processo (Winkler, 1981). No caso da produção dos AOV's, o pH deverá encontrar-se na gama dos 5 a 6, podendo mesmo continuar a produção destes compostos para valores de pH na ordem dos 4 (Yu e Fang, 2002)

A alcalinidade é outro dos parâmetros importantes no processo de digestão anaeróbia. Este parâmetro reflete a capacidade de um sistema neutralizar as bases e os ácidos presentes no mesmo, isto é, confere a capacidade de o sistema reagir como efeito tampão ácido/base quando

ácidos ou bases são adicionados, permitindo que o pH não oscile abruptamente. A alcalinidade e os AOV's relacionam-se pela capacidade do sistema neutralizar os ácidos gerados na digestão anaeróbia e em tamponar o pH em relação à acumulação de AOV's. Quanto maior for a acidez do sistema, maior será a sua capacidade de neutralizar as bases presentes no mesmo, isto é, maior será a resistência ao aumento do pH quando uma base é introduzida no processo. Por outro lado, a acumulação de AOV's no meio conduz à diminuição da alcalinidade total.

Em condições ambientais favoráveis, os microrganismos metanogénicos utilizam instantaneamente os ácidos produzidos no processo intermédio da degradação anaeróbia, limitando a acumulação de ácidos e mantendo o pH na gama adequada para o seu crescimento (Beal, 1995; Chernicharo, 2007).

De acordo com Grady *et al.* (1999), para que os digestores anaeróbios operem corretamente e para se obter um adequado poder tampão no sistema, a alcalinidade deve encontrar-se na gama de 2,5 a 5,0 g CaCO₃.L⁻¹.

1.2.1.2.4 Toxicidade e inibição

Uma substância é considerada tóxica quando apresenta capacidades de inibição do crescimento dos microrganismos ou desencadeia alterações nefastas nas populações microbiológicas, perturbando significativamente o consórcio microbiano desenvolvido no próprio sistema. Alguns exemplos de substâncias tóxicas que atuam como compostos inibidores da digestão anaeróbia são os sulfuretos, a amónia, os metais pesados, os iões metálicos e algumas substâncias orgânicas, tais como compostos aromáticos, alifáticos halogenados, clorofenóis, AGCL, ácidos voláteis, sulfureto de hidrogénio e compostos que na sua estrutura contenham lenhina. O efeito inibitório destes compostos pode depender do pH do meio.

Os microrganismos metanogénicos acetoclásticos são as que apresentam maior vulnerabilidade à toxicidade do meio (Speece, 1996).

De acordo com Soto *et al.* (1992) as consequências da toxicidade do meio podem ser similares às resultantes de choques orgânicos, térmicos ou hidráulicos, provocando uma diminuição da produção de metano e posterior acidificação do reator acompanhada pelo aumento da concentração de AOV's, nomeadamente ácido acético, propiónico e butírico. A acumulação de AOV's não só reflete uma instabilidade do processo, como pode funcionar como fator de inibição.

Por outro lado, e dependendo dos compostos tóxicos, estes podem ser biodegradados pelo consórcio microbiano presente no sistema, dependendo das características da biomassa, sendo a granular a mais resistente a estes compostos (Hwu, 1997).

No caso dos EIMM existem diversos compostos que apresentam um elevado potencial de toxicidade, tais como: cetonas, ésteres, hidrocarbonetos aromáticos (xileno e tolueno), resinas e os compostos inorgânicos, tais como os que são utilizados nos pigmentos sintéticos (Santos *et al.*, 2010).

Nos EIL os AGCL formados pela hidrólise dos lípidos são os compostos inibitórios mais preocupantes, apesar destes poderem precipitar em solução sob a forma de sais de cálcio.

Segundo Alvarez *et al.* (1988) a adaptação da biomassa é um dos fatores que interfere diretamente no efeito inibitório de certos compostos. Assim, quanto mais adaptada for a biomassa menor será o efeito inibitório sobre o consórcio microbiano presente no meio.

1.2.2 SISTEMAS ANAERÓBIOS DE ALTA CARGA PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Os sistemas anaeróbios de alta carga baseiam-se em processos de retenção da biomassa. Estes sistemas são projetados para serem operados com reduzidos Tempos de Retenção Hidráulicos (TRH), e elevados Tempos de Retenção de Sólidos (TRS), promovendo uma maior estabilização das lamas bem como uma maior tolerância do sistema a choques orgânicos e à presença de substâncias tóxicas (Speece e Parkin, 1983). Os sistemas anaeróbios de alta carga diferem entre si no mecanismo de retenção de biomassa, que pode coincidir em três formas distintas: granulação, recirculação ou adesão e suportes fixos ou móveis (Iza *et al.*, 1991).

Dos sistemas anaeróbios de alta carga para o tratamento de efluentes líquidos destacam-se quatro tipos de reatores: o filtro anaeróbio de fluxo ascendente, o reator anaeróbio de manto de lamas de fluxo ascendente (UASB – “*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*”); o reator de leito expandido ou fluidizado e o reator anaeróbio descontínuo de operação sequencial (ASBR) (**Figura 1.6**).

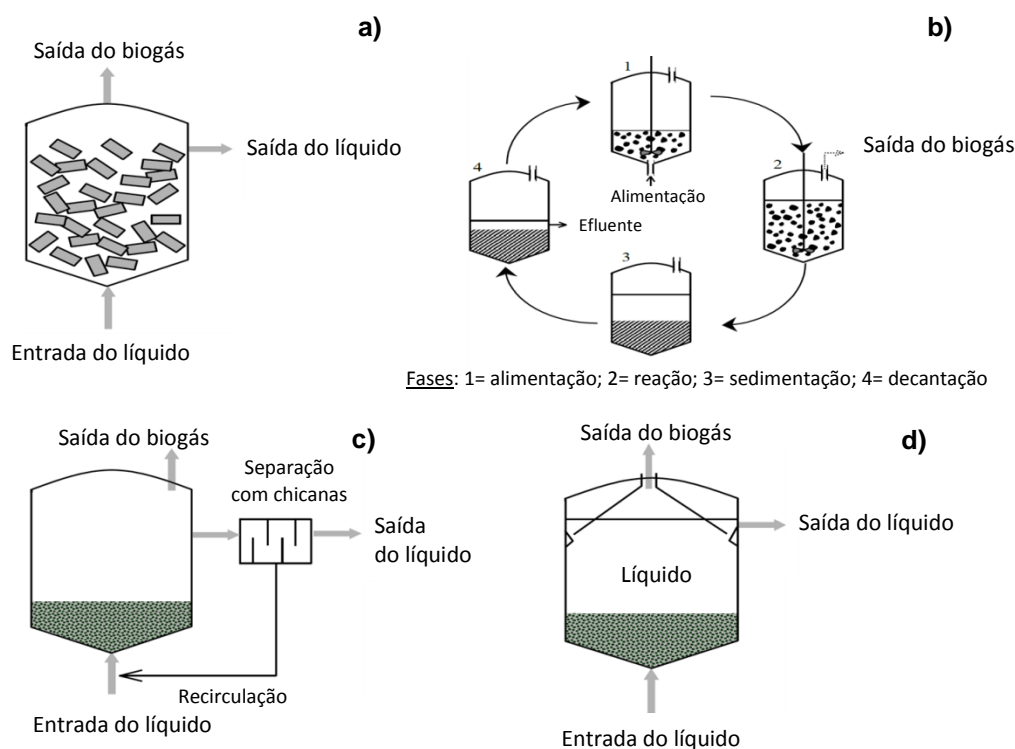


Figura 1.6 - Esquemas dos processos anaeróbios de alta carga. a) Filtro anaeróbio de fluxo ascendente; b) ASBR; c) Leito expandido/fluidizado; d) UASB.

1.2.2.1 FILTRO ANAERÓBIO DE FLUXO ASCENDENTE

O filtro anaeróbio de fluxo ascendente baseia-se no princípio de operação de um reator de leito fixo vertical, em que a corrente do efluente a tratar atravessa verticalmente uma coluna preenchida com um material de suporte sólido inerte, em fluxo ascendente (**Figura 1.6, a**). O termo genérico “filtro anaeróbio” pode referir-se ao filtro anaeróbio, ao leito de enchimento, ao filtro submerso ou ainda ao filme fixo estacionário.

O material de suporte contido neste reator tem como função reter flocos não fixos e servir de superfície para a fixação de microrganismos. Neste suporte adere-se e desenvolve-se biomassa a qual também é retida por oclusão nos vazios da matriz, podendo encontrar-se numa forma floculada ou granular (Young, 1991). A estabilização do substrato é garantida tanto pela biomassa fixa como pela biomassa retida. No entanto, e no caso dos filtros ascendentes com enchimento a granel, é admissível que ocorra a conversão biológica associada aos agregados de biomassa suspensa, retidos na base do reator (Young e Dahab, 1983).

Este sistema apresenta várias vantagens (Young e Dahab, 1983), das quais se destacam: 1) possibilidade de tratar efluentes relativamente pouco concentrados ($1 \text{ a } 10 \text{ g CQO.L}^{-1}$) à temperatura ambiente, sem necessidade de recirculação de lamas; 2) possibilidade de aplicar cargas orgânicas bastante superiores às aplicadas nos digestores anaeróbios de mistura completa; 3) possibilidade da aplicação de elevados TRS produzindo, geralmente, um efluente

com baixos teores de sólidos; 4) elevada estabilidade, podendo suportar uma larga gama de choques orgânicos; e 5) rápido restabelecimento da atividade após semanas, ou mesmo meses sem alimentação.

Os principais inconvenientes deste sistema residem especificamente no potencial de entupimento e na formação de caminhos preferenciais, devido ao crescimento não uniforme do biofilme e à acumulação de sólidos na zona inferior do reator. Este fenómeno conduz ao preenchimento de espaços destinados à biomassa ativa (Hickey *et al.*, 1991) e leva a que apenas uma parte da biomassa se encontre em contacto com o efluente a tratar, reduzindo o tempo de contacto entre a biomassa e o líquido (Lettinga *et al.*, 1983). Este problema agrava-se particularmente na aplicação de cargas elevadas a estes reatores, com efluentes com elevado teor de sólidos, ou com substratos de elevado rendimento de crescimento bacteriano (tais como hidratos de carbono). A gravidade deste problema depende do tipo de suporte empregue (tal como carvão ativado, suporte de PVC, poliestireno reticulado, vidro sinterizado, etc), o qual interfere na distribuição do fluxo (Córdoba *et al.*, 1988). Algumas das soluções para minimizar estas problemáticas passam pela recirculação do efluente e do biogás produzido para que se forme apenas um biofilme fino; também é comum investir-se no aumento da porosidade do leito na zona de alimentação para acumular biofilme em excesso; e no melhoramento da distribuição da alimentação para evitar zonas de baixa velocidade (Kansal *et al.*, 1998). Outra alternativa para o problema de acumulação de sólidos poderá ser a remoção desses sólidos do efluente a tratar antes de se alimentar o reator. Para além deste inconveniente relacionado com a biomassa, também subsiste o inconveniente associado às perdas de carga hidráulicas derivadas do enchimento dos reatores de fluxo ascendente, obrigando a despendar maior quantidade de energia.

Ao nível de operação do filtro anaeróbio de fluxo ascendente, este sistema requer um volume considerável de reator, quando comparado com os outros processos de alta carga, devido ao espaço ocupado pelo enchimento (Kansal *et al.*, 1998) que corresponde a cerca de 60 a 70% do volume do reator (Wheatley *et al.*, 1997). Por outro lado, este sistema poderá ser mais oneroso devido à necessidade de utilização de materiais de construção especiais (Totzke, 2001).

A **Tabela 1.3** apresenta os principais parâmetros operacionais para os reatores de filtro anaeróbio. O período de arranque dos reatores de filtro anaeróbio pode requerer 4 meses, podendo atingir os 9 meses dependendo da natureza do substrato e do suporte empregue (Annachatre, 1996). O arranque destes reatores é sempre bastante longo, devido à necessidade de formação de um biofilme sobre a superfície de enchimento ou do suporte, mesmo utilizando-se biomassa adaptada (Lettinga *et al.*, 1998).

As considerações específicas, a ter em conta no projeto destes reatores (de fluxo ascendente ou descendente), são as seguintes:

- Equalização do caudal e da carga;

- Pré-tratamento do efluente, para limitar a alimentação de SST e de óleos e gorduras ao sistema;
- Pré-condicionamento do efluente a tratar;
- Construção dos reatores em aço, em betão reforçado ou pré-esforçado;
- Tipo e configuração do meio de enchimento;
- Distribuição uniforme e regular do caudal de entrada;
- Possibilidade de remoção dos sólidos acumulados no meio de enchimento;
- Estabelecimento de um método de quantificação da biomassa contida no reator.

O filtro anaeróbio é considerado como o sistema ideal para o tratamento de efluentes solúveis devido à sua simplicidade e robustez, no entanto os inconvenientes associados ao entupimento e acumulação de sólidos dificultam a sua aplicação a efluentes complexos.

1.2.2.2 REATOR ANAERÓBIO DESCONTÍNUO DE OPERAÇÃO SEQUENCIAL (ASBR)

O sistema ASBR consiste num reator UASB modificado para operar num modo descontínuo sequencial (**Figura 1.6, b**). Usualmente este compreende uma coluna cilíndrica, onde a alimentação é realizada horizontalmente pela base, através de um sistema de distribuição, atravessando posteriormente o leito de lamas. Tal como nos reatores UASB, o biogás sai pela parte superior do reator.

O princípio de operação do reator ASBR é simples. A primeira fase correspondente à alimentação e inicia-se com o preenchimento do reator com o efluente a tratar, durante um determinado período de tempo. Posteriormente ocorre a fase da reação, seguindo-se a fase de sedimentação da mistura das lamas e líquido, por um determinado período de tempo, sendo o sobrenadante clarificado e retirado do tanque através do processo de decantação.

Habitualmente o volume de alimentação corresponde ao volume decantado durante o passo de decantação prévio (volume de efluente), mas é determinado atendendo determinados parâmetros tais como o TRH desejado, a carga orgânica e as propriedades de sedimentação das lamas.

O passo seguinte, reação, é o mais importante na conversão de substratos a biogás. O tempo requerido para o passo de reação depende de vários parâmetros, incluindo a composição e a concentração do substrato, a qualidade requerida para o efluente, a concentração da biomassa e a temperatura.

Na fase de sedimentação, a agitação do reator é interrompida para permitir a sedimentação.

Após decorrer a separação suficiente entre a biomassa e o líquido dá-se a decantação. O mecanismo de decantação pode ser uma saída fixada num determinado nível, com o caudal regulado por uma válvula, ou por uma bomba, ou pode ser usado um dique flutuante ajustável, situado abaixo da superfície do líquido. O tempo necessário para cada passo de decantação depende do volume total a decantar, durante cada ciclo, e da velocidade de decantação. Uma vez completada a decantação, o reator é sujeito novamente ao passo de alimentação, iniciando um novo ciclo de operação.

O ASBR pode ser operado neste modo sequencial (alimentação, reação, sedimentação e decantação), com a frequência desejada, dentro dos limites impostos pelos tempos necessários para cada um dos quatro passos do processo. A frequência da operação, e o volume de alimentação processado em cada sequência (ciclo), determinam a carga hidráulica (tempo de retenção), e a concentração da alimentação determina a carga orgânica. A concentração de SSV no reator e a carga orgânica são variáveis importantes. A primeira afeta a velocidade de sedimentação da biomassa e a carga influencia a razão substrato/microrganismos (razão F/M), sendo um parâmetro importante na biofloculação anaeróbia. Quando esta razão F/M é reduzida, a biomassa flocula facilmente e sedimenta rapidamente (Dague *et al.*, 1966), originando um efluente com baixo teor de sólidos suspensos, neste sentido o reator descontínuo tem um maior potencial para boas características de floculação da biomassa.

1.2.2.3 REATOR DE LEITO EXPANDIDO/FLUIDIZADO

Os reatores de leito expandido/fluidizado (**Figura 1.6, c**) são caracterizados por possuírem uma grande parte de biomassa fixada num suporte, encontrando-se aderente a um meio inerte de pequena dimensão sob a forma de filmes. As partículas de suporte, recobertas de biomassa, são fluidizadas por meio de uma velocidade de ascensão do fluido elevada (10 a 30 m.h⁻¹), normalmente conseguida com recirculação do efluente tratado, com o objetivo de conseguir a expansão do leito (Heijnen *et al.*, 1986). Este processo de recirculação do efluente proporciona a obtenção de características operacionais semelhantes às de um sistema de mistura completa. A economia e a estabilidade da operação dependem da dimensão e da densidade do meio de suporte, podendo este ser de areia, PVC, carvão ativado, ou outros materiais porosos (Weiland e Rozzi, 1991). A taxa de recirculação pode ser reduzida quando se utilizam partículas de menores dimensões, proporcionando uma maior área superficial para fixação do biofilme, bem como fluidização a velocidades do líquido mais reduzidas.

Na literatura não existe nenhuma referência clara da distinção entre leitos expandidos e fluidizados (Totzke, 2001), apenas são descritas algumas diferenças no aumento do volume de leito em relação ao volume inicial (em repouso). Os reatores fluidizados têm sido operados e testados com volumes de leito entre 25 a 50% acima do volume inicial do leito e nestes é realizado o crescimento da biomassa sobre o meio inerte. Por sua vez, o leito dos reatores expandidos

apenas sofre um aumento de 5 a 25% em relação ao volume inicial, encontrando-se associados à biomassa granular.

Em comparação com os filtros anaeróbios, esta tecnologia de leito fluidizado ou expandido revela-se ser mais eficiente devido ao favorecimento do transporte da massa nas células microbianas, melhorando o contacto entre os microrganismos e o substrato com concentrações de biomassa na ordem dos 30 a 40 g SSV.L⁻¹ (Chen *et al.*, 1988). Para além desta vantagem ainda apresentam outros benefícios, tais como: 1) a menor tendência para oclusão e colmatção do leito refletindo menores perdas de carga e a melhor recirculação hidráulica; 2) possibilidade de operar a TRH mais reduzidos e/ou cargas mais elevadas; 3) possibilidade do tratamento de efluentes pouco concentrados, devido à elevada velocidade de transferência de massa; 4) maior área superficial por unidade de volume de reator; 5) possibilidade de se efetuar tratamento de resíduos tóxicos e compostos recalcitrantes, uma vez que o elevado caudal de recirculação permite normalmente a obtenção de condições de mistura total, facultando a diluição desses compostos dentro do reator; e 6) menor capital de investimento derivado do menor volume de reator (Chen *et al.*, 1988; Fernández-Polanco e Diez, 1988).

Apesar desta tecnologia apresentar algumas vantagens, também possui alguns inconvenientes relacionados com o modo de operação dos reatores, sendo eles: 1) necessidade de elevados tempos de arranque devido ao processo lento de formação do biofilme que recobre as partículas de suporte; 2) dificuldade de controlo da espessura do biofilme; 3) elevado consumo energético, devido principalmente à necessidade de bombagem da corrente de recirculação; e 4) dificuldade em conseguir distribuidores de líquido eficientes, em unidades à escala industrial sendo também mais dispendioso (Heijnen *et al.*, 1986).

Os leitos de enchimento estacionários são adequados para o tratamento de matéria facilmente biodegradável, ou quando não seja exigida uma remoção da CQO elevada. O leito fluidizado é especialmente adequado para o tratamento de efluentes perigosos, com compostos recalcitrantes.

No projeto de um reator de leito fluidizado/expandido a espessura do biofilme é controlada pela regeneração do leito e pela dimensão e densidade do meio inerte, em conjunto com a velocidade ascendente do fluído. O excesso de lamas pode ser removido na parte superior do reator, onde a densidade do biofilme é tipicamente máxima.

As considerações específicas, a ter em conta no projeto deste tipo de reatores, são as seguintes:

- Equalização de caudal e carga;
- Pré-condicionamento (acidificação parcial) do efluente a tratar;
- Limitação dos SST a 10% - 20 % da CQO alimentada;

- Limitação dos níveis de óleos e gorduras a 100 mg.L^{-1} ;
- Construção do reator em aço ou fibra de vidro;
- Seleção de material resistente à corrosão, para a construção da cobertura e dos dispositivos internos;
- Seleção do material de suporte para os sistemas com crescimento de biofilme em suporte;
- Sistema de limpeza do suporte e de remoção de sólidos.

1.2.2.4 REATOR DE LEITO DE LAMAS E FLUXO ASCENDENTE (UASB)

O reator UASB (**Figura 1.6, d**) foi desenvolvido em 1971 na Universidade de *Wageningen* (Holanda) por um grupo de investigação liderado pelo Dr. *Gazte Lettinga* e aplicado pela primeira vez a uma escala industrial numa indústria de açúcar (Lettinga *et al.*, 1980). Ao longo dos anos este reator tem sido alvo de diversos estudos aplicados a diferentes águas residuais e cargas com significativas flutuações. Atualmente, e dos sistemas anaeróbios de alta carga, os reatores UASB são os mais robustos (Chong *et al.*, 2012) e os que apresentam maior implementação na indústria com mais de 1.000 instalações em todo o mundo (Tiwari *et al.*, 2006), representando cerca de 70% do total de instalações anaeróbias mundiais (Fonseca e Teixeira, 2007).

Ao longo dos anos têm sido realizadas diversas investigações relativas ao tipo de efluentes tratados por este sistema (essencialmente solúveis) (Lettinga *et al.*, 1980; Kato, 1994) bem como a aplicação da temperatura termofílica e psicrófila (Van Lier *et al.*, 1997). No entanto, na literatura são referidos alguns outros tipos de efluentes tratados com sucesso por este sistema. Estes tipos de efluentes podem corresponder a efluentes de indústrias alimentares (Nadais *et al.*, 2005b; Coelho *et al.*, 2007), a efluentes de matadouros (Sayed, 1987), a indústrias de fermentação, lixiviados de aterros sanitários, a efluentes provenientes de lagares de azeite (Gonçalves *et al.*, 2012), a efluentes de cervejaria (Chong *et al.*, 2012) e a efluentes domésticos (Sayed e Fergala, 1995).

A **Figura 1.7** apresenta o funcionamento do reator UASB típico, incluindo os fluxos de biomassa, de biogás e de líquido, e as zonas do compartimento de digestão.

O reator UASB fundamenta-se na tendência da biomassa contida no interior do reator formar agregados densos atendendo às suas características de sedimentação (Lettinga *et al.*, 1980), podendo formar-se lamas granulares ou lamas floculentas espessas. Para além da biomassa, este sistema é característico por possuir um separador trifásico no topo do digestor que separa as fases gás, sólido e líquido (GSL) (Lettinga *et al.*, 1980). Este separador GSL permite a separação de alguma biomassa flutuante e do biogás que podem ficar retidos na parte superior da corrente líquida de saída. Para além do separador trifásico, e tal como foi referido anteriormente,

este reator desenvolve biomassa constituída por grânulos de tamanho variável (de 0,1 a 8 mm) (Hickey *et al.*, 1991) que não se encontra fixada sobre qualquer suporte.

O processo de tratamento anaeróbio no reator UASB inicia-se com alimentação do efluente na base do reator no sentido ascendente. A alimentação atravessa o leito de lamas retido por gravidade contido na parte inferior do reator seguindo-se para o separador trifásico. Quando o líquido alcança o separador trifásico ocorre a separação gás-sólido-líquido, onde as partículas de biomassa se libertam do biogás retido. Nesta separação, as partículas sólidas e mais densas que formam a biomassa descem para a parte inferior do reator, por ação da gravidade, formando o leito de lamas, e o líquido que forma o efluente tratado atravessa o orifício em formato de sifão e é descarregado pelo topo do reator no sentido descendente; as bolhas gasosas que constituem o biogás saem pela parte superior do reator tal como se pode verificar pela **Figura 1.7**. Em alguns casos o efluente tratado é recirculado para manter as condições hidrodinâmicas e de carga impostas (Annachatre, 1996).

No reator UASB existem duas zonas distintas que constituem o compartimento de digestão, nomeadamente a zona inferior designada pelo leito de lamas e a zona superior que integra o manto de lamas (**Figura 1.7**). O leito de lamas é composto pela elevada concentração de biomassa (sólidos suspensos) em forma de grânulos com elevada velocidade de sedimentação. No manto de lamas predominam flocos de pequeno tamanho ou microrganismos dispersos podendo encontrar-se na forma de grânulos e a concentração de biomassa é muito menor (Lettinga *et al.*, 1980). Acima do compartimento de digestão forma-se o rebentamento e flutuação de grânulos devido à produção de biogás, e consequentemente, nesta zona existe uma menor concentração de biomassa.

De acordo com Chernicharo (2007), os reatores UASB baseiam-se nos seguintes princípios fundamentais:

- As lamas que constituem o leito de lamas devem encontrar-se bem adaptadas com uma elevada capacidade de sedimentação perante condições ambientais favoráveis para que a atividade metanogénica específica (AME) seja elevada;
- O fluxo ascendente do reator deve ter uma velocidade ascensional adequada, de forma a promover o máximo de contacto entre a biomassa e o substrato, formando o manto de lamas acima do leito de lamas;
- Os curto-circuitos devem ser evitados de forma a que o TRH particularmente curto (0,2-2 dias) seja suficiente para se degradar a matéria orgânica;
- Deve ocorrer, no interior do compartimento de digestão, uma agitação natural da biomassa devido à produção de biogás, não sendo necessário um sistema de agitação mecânica para melhorar o contacto entre a biomassa e o substrato;

- O reator deve conter um separador GSL eficiente, de forma a reter a biomassa e libertar o biogás e o efluente tratado promovendo a sedimentação das lamas e a obtenção de um efluente praticamente livre de sólidos.

A velocidade ascensional do fluido é um dos fatores mais importantes no sistema de tratamento dos reatores UASB na medida em que interfere nas características de sedimentação das lamas e nas características do efluente a tratar. A gama recomendável da velocidade ascensional do fluido é de 0,5 a 3,0 m.h⁻¹ (Siebel, 1991). Segundo Siebel (1991) para um leito de lamas floculentas a gama ótima da velocidade ascensional é de 0,3 a 0,6 m.h⁻¹. Para um leito de lamas granulares podem ser atingidos valores superiores, na gama dos 1,5 a 3,0 m.h⁻¹ (Siebel, 1991). De acordo com o tipo de influentes, o reator UASB pode operar a cargas entre 2 a 25 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ (Wiesmann *et al.*, 2007). Em comparação com os outros sistemas de alta carga no tratamento anaeróbio de efluentes, este reator apresenta vantagens no que diz respeito aos poucos requisitos de espaço bem como ao funcionamento mais simples e rentável a nível operacional (Bal e Dhagat, 2001; Tawfik *et al.*, 2008) (**Tabela 1.3**). Por esta razão, este sistema é o mais bem sucedido na implementação a larga-escala em todo o mundo (Seghezzeo *et al.*, 1998; Banu *et al.*, 2007).

A biomassa desenvolvida no interior do reator UASB é estruturada em grânulos e pode ser obtida a partir da biomassa dispersa alimentada com uma variedade de efluentes industriais, sendo possível desenvolver nestes reatores biomassa granular com excelentes características de sedimentação (Lettinga *et al.*, 1981; Hulsoff Pol *et al.*, 1983). No entanto, a formação de biomassa granular no tratamento de alguns efluentes tem sido discutida pela comunidade científica. Alguns autores referem que a capacidade de produção de biomassa granular é insuficiente (Hulshof Pol e Lettinga, 1986; Dolfing, 1987; Fang *et al.*, 1994; Fang *et al.*, 1995). Outros autores referem que a capacidade de produção de biomassa granular é excessiva (Yoda e Nishimura, 1997; Lettinga *et al.*, 1998), levando à flutuação da biomassa; a limitações de transferência de substrato e à menor resistência mecânica, etc.

Os efluentes gerados a partir do processamento de açúcares são exemplos de efluentes industriais que possuem um elevado potencial para originar lamas granulares. Os efluentes complexos contendo gorduras levam a que o processo de desenvolvimento desta biomassa seja muito moroso ou até mesmo nulo (Anderson e Saw, 1986). Em certos casos, no tratamento de efluentes em que não se desenvolve granulação, utiliza-se lama granular como inóculo, sendo os grânulos mantidos ao longo do tratamento (Hickey *et al.*, 1991). No entanto, de acordo com alguns estudos, existem efluentes que levam à desintegração de grânulos, este facto tem sido alvo de investigação nos últimos anos (Fang *et al.*, 1994; Thaveesri *et al.*, 1995). Geralmente, o processo de granulação ocorre mais facilmente com substratos contendo proteínas solúveis e hidratos de carbono ligeiramente acidificados, do que com substratos contendo apenas ácidos orgânicos voláteis (Lettinga, 1995; Lettinga *et al.*, 1997; Lettinga *et al.*, 1998).

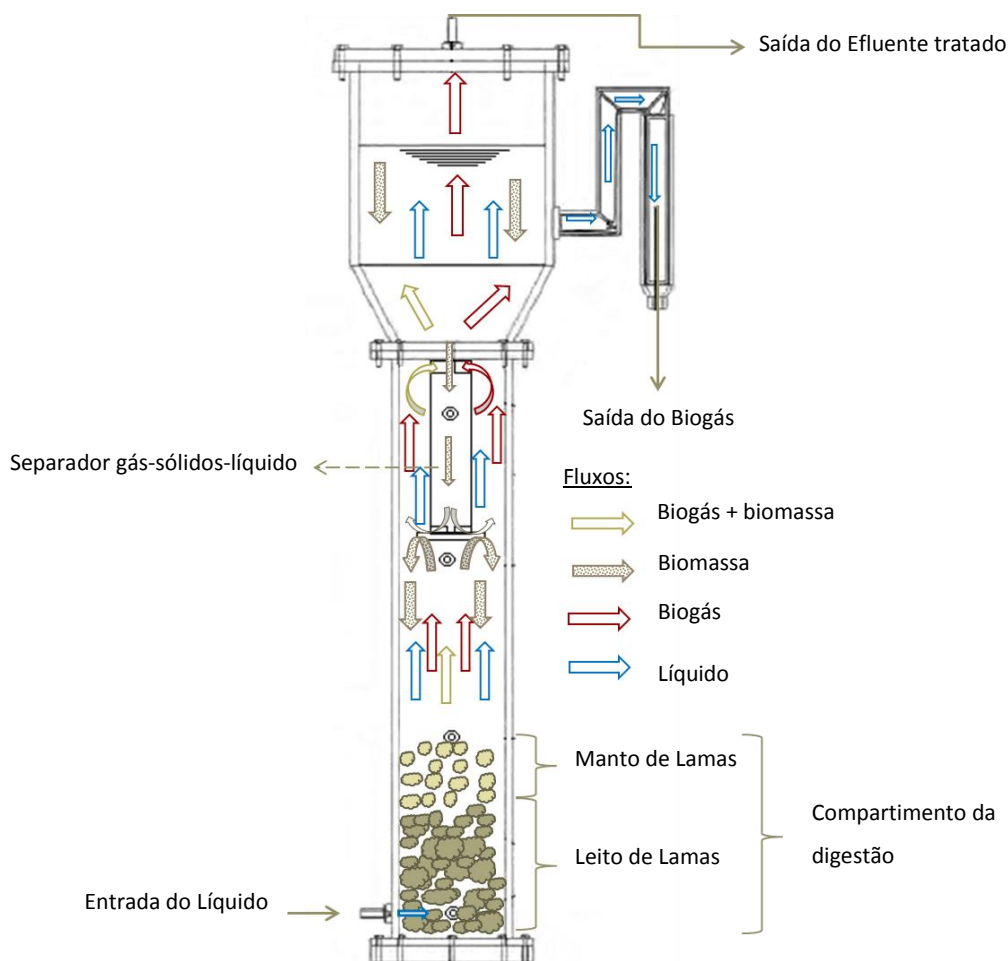


Figura 1.7 – Diagrama exemplificativo do funcionamento do reator UASB, incluindo os fluxos de biomassa, de biogás e de líquido, e as zonas do compartimento de digestão.

O separador GSL é um acessório fundamental em reatores de leito de lamas, para a retenção de biomassa e para a libertação do biogás formado. Nos casos em que a biomassa tem tendência para flutuar, são necessários separadores GSL com desenho específico, mais especificamente quando a carga aplicada é muito elevada, ou quando a adsorção de lípidos e/ou proteínas constitui outra razão para a flutuação de lamas. Atualmente, são comercializados alguns tipos de separadores GSL com desenhos específicos para certas classes de efluentes (Lettinga, 1996).

A fase de arranque do reator UASB também tem sido discutida na literatura (Lettinga, 1995), tendo-se tornado o passo crítico do tratamento. A fase de arranque deste sistema é responsável pela formação de uma biomassa adaptada com boas capacidades de retenção/imobilização e também do desenvolvimento de um consórcio de bactérias essenciais para a degradação dos substratos do efluente a tratar (Lettinga *et al.*, 1980). O arranque de um reator pode considerar-se completo quando se obtêm resultados satisfatórios para as cargas de projeto (Lettinga *et al.*, 1998), e para que as condições do desenvolvimento da biomassa adaptada

sejam atingidas, o arranque deve demorar entre 4 a 8 meses (Singh *et al.*, 1998). Os estudos desenvolvidos neste âmbito apenas dão conhecimento de alguns fatores que estimulam a granulação da biomassa, bem como os fatores que interferem na deterioração granular que nem sempre são previsíveis e controláveis (Fang *et al.*, 1994; Thaveesri *et al.*, 1994). Alguns destes fatores que podem interferir no processo de granulação da biomassa podem ser enumerados: a presença de íons cálcio (Mahoney *et al.*, 1987) e outros nutrientes (Vlyssides *et al.*, 2009), a produção de exopolímeros (MacLeod *et al.*, 1995), a CQO do afluente (Morvai *et al.*, 1990; Tay e Yan, 1996), o tipo de substrato (Grotenhuis *et al.*, 1991), os parâmetros hidráulicos de operação do reator (Francese *et al.*, 1998) e a agitação induzida pela produção de biogás (Bhunja e Ghangrekar, 2008).

Geralmente, a gama de quantidade de inóculo de biomassa deve corresponder de 10 a 30% do volume do reator, sendo que quanto maior for a quantidade do inóculo, maior poderá ser a carga inicial aplicada (Hickey *et al.*, 1991).

Tal como os restantes sistemas anaeróbios de alta carga, os reatores UASB apresentam alguns inconvenientes relacionados com problemas de operação, manifestando-se habitualmente na quebra de eficiência do tratamento, acumulação de produtos intermediários (tais como os ácidos voláteis), podendo-se refletir também numa queda do pH. Outro dos inconvenientes deriva da perda significativa de biomassa viável, aquando da imposição de picos de carga, embora estes picos tenham um efeito direto no aumento da produção de biogás.

Lettinga e Hulshoff Pol (1991), Lettinga (1996) e Lettinga *et al.* (1998) desenvolveram orientações completas sobre o arranque, operação e monitorização dos reatores UASB.

Com o intuito de otimizar a eficiência de tratamento deste sistema de alta carga, têm sido desenvolvidas algumas configurações de reatores baseados no reator UASB convencional tais como: 1) o reator de manto de lamas de leito granular expandido (EGSB - “*Expanded Granular Sludge Bed*”), que consiste num UASB com leito expandido por meio da recirculação do efluente (Rinzema *et al.*, 1988); 2) o reator compartimentado de fluxo ascendente em que em cada módulo de um reator compartimentado ocorre simultaneamente todas as fases de degradação anaeróbia (Van Haandel e Lettinga, 1994); 3) o processo combinado UASB-híbridos, que se baseia numa configuração híbrida, e que utiliza um meio de enchimento no topo do sedimentador de um reator UASB, para evitar a perda de sólidos (Lettinga *et al.*, 1981; Banu *et al.*, 2007); 4) o reator anaeróbio de chicanas (ABR – Anaerobic Baffled Reactor) que se baseia na segregação da biomassa, em que são aplicados um conjunto de reatores UASB em série, não sendo necessário lamas granulares para o seu desenvolvimento (Bachmann *et al.*, 1985).

Os reatores UASB apesar de se basearem no princípio de imobilização/retenção da biomassa, tal como os reatores de filtro anaeróbio de fluxo ascendente, apresentam vantagens face a estes últimos devido aos custos do meio de enchimento e aos problemas típicos de operação a longo prazo dos reatores de filtro anaeróbio de fluxo ascendente. Estes problemas

poderão encontrar-se associados ao entupimento dos reatores, curto-circuito hidráulico, esfacelamento do biofilme e elevadas quedas de pressão (Anderson e Saw, 1986).

Na fase do projeto dos reatores UASB existem algumas considerações específicas a ter em conta, sendo elas:

- Equalização de caudal e de carga;
- Pré-condicionamento (acidificação parcial) do efluente a tratar;
- Limitação dos SST a 10% - 20 % da CQO alimentada;
- Limitação dos níveis de óleos e gorduras a 100 mg.L^{-1} ;
- Construção do reator em aço ou betão;
- Seleção de material resistente à corrosão para a construção da cobertura e do sedimentador;
- Distribuição uniforme e constante da alimentação ao leito de lamas;
- Armazenamento de um volume de segurança adequado de lamas de reserva;
- Necessidades específicas de níveis mínimos de cálcio e micronutrientes.

Tabela 1.3 – Comparação entre os parâmetros típicos de operação para UASB, filtros anaeróbios e leito expandido.

Parâmetro de operação	Reator		
	UASB	Filtro anaeróbio	Leito expandido
Carga Orgânica [$\text{g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$]	5-25 ^{b)} ; 2-15 ^{c)}	0,1-30 ^{a)} ; 5-20 ^{b)} ; 2-10 ^{c)}	2-50 ^{c)}
TRH [h]	<24 ^{d)} ; 10-50 ^{c)}	~ 24 ^{d)} ; 10-15 ^{c)}	<<24 ^{b)} ; 0,5-24 ^{c)}
Remoção da CQO [%]	70-90 ^{c)}	65-75 ^{a)} ; 70-80 ^{c)}	70-80 ^{c)}
Concentração crítica de sólidos na alimentação [g.L^{-1}]	10 -20 % da CQO alimentação ^{b)}	0,45-1,05 ^{c)}	Não é crítica, mas não são removidos

Referências: a) Hickey *et al.*, 1991; b) Totzke, 2001; c) Wheatley *et al.*, 1997; d) IEA Bionergy, 1997.

1.2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Nos últimos anos tem havido um interesse crescente nos métodos de tratamento de efluentes industriais, devido às conhecidas vantagens desses processos, para o tratamento de efluentes complexos, tal como foi referido anteriormente.

No âmbito do tratamento de EIMM ainda foram desenvolvidos poucos estudos. A **Tabela 1.4** apresenta um dos estudos referentes ao tratamento de EIMM em sistemas anaeróbios de alta carga.

No tratamento de EIL a adoção da tecnologia anaeróbia de alta carga enfrentou várias dificuldades técnicas resultantes da complexidade da degradação biológica de alguns componentes presentes nos efluentes. A **Tabela 1.5** resume alguns dos estudos referentes ao tratamento de EIL em sistemas anaeróbios de alta carga.

1.2.3.1 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE MOBILIÁRIO DE MADEIRA

Santos *et al.* (2010) desenvolveram estudos de efluentes precedentes de cabines de pintura de uma indústria de mobiliário de madeira, com o objetivo de caracterizar estes efluentes e avaliar a eficiência de sistemas biológicos aeróbios e anaeróbios no seu tratamento. A operação dos reatores UASB iniciou-se com a alimentação de efluente doméstico sendo progressivamente adicionado o EIMM com composição volumétrica de 70:30 (efluente industrial: efluente doméstico). Nesta análise foram recolhidas 10 amostras distintas do efluente durante 150 dias da alimentação contínua do reator anaeróbio. Os reatores foram operados a 25 °C, com uma carga orgânica inicial específica de 0,15 g CQO. g SSV⁻¹.d⁻¹ encontrando-se na gama recomendável por Chernicharo (2007) de 0,05 a 0,5 g CQO. g SSV⁻¹.d⁻¹. Estes sistemas foram inoculados com lamas anaeróbias (aproximando-se de 30 g SSV.L⁻¹) provenientes de um reator UASB operado a escala laboratorial no tratamento de efluentes domésticos. No decorrer dos ensaios a biomassa foi sempre a mesma. A velocidade ascensional aplicada foi de 0,17 m.h⁻¹, sendo menor que a gama recomendável por Chernicharo (2007) de 0,5 a 0,7 m.h⁻¹, impedindo perdas de biomassa pelo arraste da mesma para o efluente. O TRH aplicado foi reduzido gradualmente das 20h (no início dos ensaios) para as 10h (no final dos ensaios), durante um período de 35 dias antes do reator ser alimentado com EIMM implicando a variação de caudal entre 0,40 e os 0,80 L.h⁻¹. O reator anaeróbio foi operado com o modo de operação semi-contínuo.

Do estudo realizado por Santos *et al.* (2010), verificou-se que no tratamento ocorreram variações significativas de CQO relacionadas com uma quantidade significativa de matéria orgânica sob a forma particulada encontrando-se associadas ao maior tempo de recirculação da água nas cabines de pintura, e consequente aumento da concentração de compostos orgânicos voláteis absorvidos (tais como cetonas, ésteres, etc.). Da elevada relação que obtiveram de SSV/SST os autores constaram que do material particulado a maior parte era orgânico. Este fator deve-se à presença de diversos compostos utilizados nas atividades de acabamento final dos móveis de cabines de pintura e envernizamento, tais como tintas e solventes.

Ao longo do tratamento do EIMM verificou-se que nas quatro primeiras fases (primeiros 90 dias de operação) a CQO total do afluente variou de 0,90 a 1,20 g CQO_T.L⁻¹ (em termos de mediana) e a CQO solúvel estabilizou nos 0,50 g CQO_S.L⁻¹. Estes resultados indicam que cerca de metade da matéria orgânica se encontra na forma particulada. No caso do efluente tratado, constatou-se que a CQO total variou de 0,30 a 0,60 g CQO_T.L⁻¹ (em termos de mediana) e o CQO

solúvel variou entre 0,25 e 0,50 g CQO_s.L⁻¹, refletindo que a maior parte da matéria orgânica do efluente tratado se encontra na forma solúvel.

No decorrer do tratamento e quando foi aplicada na alimentação uma composição volumétrica de 70:30 (EIMM: efluente doméstico), constatou-se que os reatores UASB (operados a aproximadamente 25°C e TRH de 10 horas) apresentaram uma eficiência máxima de remoção de matéria orgânica de 90%

A alimentação do reator UASB com uma composição total de EIMM, após 25 dias de operação, levou a uma tendência para a redução do pH, devido, provavelmente à acumulação de AOV's (principalmente acético e propiónico), inibição microbiana, bem como a queda da eficiência de remoção de CQO, que por sua vez pode ser derivada da presença de algum composto tóxico e/ou alguma deficiência nutricional. A relação C:N:P obtida no tratamento de EIMM foi de 350:0,38:0,10, sendo deficiente em fósforo, e principalmente em azoto, considerando a relação supostamente ideal para o tratamento anaeróbio reportada em 350:5:1 (Sperling, 1996).

Relativamente à análise da produção de biogás e eficiência de metanização não foram reportados quaisquer resultados.

Tabela 1.4 - Resumo dos principais parâmetros de operação de reator UASB no tratamento de EIMM.

Reactor tipo-UASB	Nº de estádios	T [°C]	Volume Reactor [L]	Origem das Lamas/Tipo de lamas iniciais	Origem do efluente	Cin [g CQO _t .L ⁻¹]	Q [L.h ⁻¹]	TRH [h]	Bv [g CQO _t .L ⁻¹ .d ⁻¹]	ER da CQO [%]	Referência
Semi-contínuo	1	25	8	UASB de efluentes doméstico	indústria de mobiliário de madeira	0,90-1,20	0,40-0,80	10-20	2,7-5,3	60-90	(Santos <i>et al.</i> , 2010)

1.2.3.2 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

A indústria de laticínios é uma das maiores fontes de efluentes industriais a nível europeu e devido à elevada carga orgânica que caracteriza estes efluentes o seu tratamento por via anaeróbia tem atraído muito interesse.

Neste contexto, o tratamento anaeróbio de EIL contendo elevadas concentrações de matéria orgânica complexa é um processo atrativo para valorização energética devido aos seus elevados potenciais rendimentos de metano (Nadais *et al.*, 2014b).

A primeira aplicação do reator UASB ao tratamento de efluentes de laticínios foi testada em 1974 com um efluente sintético preparado por diluição de leite magro comercial (Lettinga *et al.*, 1980). Desde então, foram efetuados diversos estudos referentes a esta aplicação no tratamento de EIL em sistemas anaeróbios de alta carga, a **Tabela 1.5** resume alguns desses estudos. Estes estudos basearam-se na otimização dos parâmetros de operação para obtenção de um tratamento

estável através do estudo da carga orgânica volúmica (Bv) máxima após a qual se constate a falha do reator ou até à qual se verifique que a eficiência de remoção da CQO seja superior a 90%. Num destes estudos, Fang e Chui (1993) demonstraram ser possível operar os reatores UASB com um efluente semelhante ao EIL até uma Bv de 160 g CQO.L⁻¹.d⁻¹. No entanto, com a aplicação desta carga, os reatores sofreram uma queda na eficiência de remoção da CQO bem como na produção de metano.

A diminuição do desempenho dos digestores anaeróbios no tratamento de EIL a elevada Bv justificam-se pela presença de lactose, a componente mais facilmente biodegradável do leite, e que tende a acidificar o reator devido à sua rápida transformação em AOV's baixando o pH a níveis que inibem a metanogénese (Zeeman *et al.*, 1997; Yu e Fang, 2002). Outra das possíveis razões da instabilidade no tratamento anaeróbio de EIL deriva da acumulação dos AGCL resultantes da hidrólise dos triglicéridos do leite (Rinzema *et al.*, 1994; Perle *et al.*, 1995; Lalman e Bagley, 2001) por mecanismos de adsorção à biomassa (Petruy e Lettinga, 1997; Hwu *et al.*, 1998), e que se traduzem na inibição da metanogénese (Hanaki *et al.*, 1981; Koster e Cramer, 1987; Rinzema *et al.*, 1994; Passeggi *et al.*, 2009), bem como na diminuição da densidade das lamas, flutuação e consequente “washout” (Perle *et al.*, 1995; Hwu *et al.*, 1998). Este último fenómeno pode dever-se à produção de polímeros extracelulares pela biomassa favorecida pela presença de lactose no influente levando à alteração da razão superfície/volume dos agregados que, aliada à produção de biogás justifica a tendência para o “washout” em efluentes de laticínios ricos em hidratos de carbono (Vidal *et al.*, 2000). A flutuação é um fenómeno a evitar não só porque pode resultar em “washout” como também é responsável pelo *sludge bulking* e formação de espumas na zona do separador GSL entupindo o reator e impedindo a saída do biogás (Öztürk *et al.*, 1993).

A nível operacional, geralmente no tratamento EIL os reatores UASB são operados a temperaturas mesofílicas (dos 30-38°C) devido ao facto da temperatura dos efluentes de laticínios se encontrar compreendida entre os 19 e os 34°C (Filho *et al.*, 1996; Rajeshkumar e Jayacheran; 2004; Passeggi *et al.*, 2009).

Atendendo às problemáticas no processo de digestão anaeróbia no tratamento de EIL, compreende-se a necessidade de otimização do processo. Como tal, foram desenvolvidas várias modificações do modo de operação dos reatores UASB. Estas modificações consistem na recirculação de lamas, na introdução de um separador interno de gorduras (SIG) no reator UASB ou ainda na flutuação de ar dissolvido (FAD) para remoção de gorduras previamente à digestão de efluentes (Passeggi *et al.*, 2009). Para além destas modificações ainda se desenvolveu outra opção no que diz respeito à aplicação de um sedimentador lamelar a jusante do reator UASB, no entanto, este revelou-se ser desnecessário a partir do momento em que ocorre a granulação das lamas.

Como resposta aos principais problemas no tratamento de EIL foi ainda proposta outra alternativa no modo de operação dos reatores UASB sugerida por Nadais (2002) e Nadais *et al.* (2005b). Esta alternativa baseia-se no modo de funcionamento intermitente, que consiste no fornecimento do efluente ao reator durante numa primeira fase, a fase de alimentação, seguida de uma fase de estabilização ou repouso durante a qual a alimentação é interrompida. Vários estudos mostram que o desempenho dos reatores UASB com operação intermitente é mais elevado quanto à eficiência de metanização que o desempenho dos reatores contínuos (Nadais, 2002; Nadais *et al.*, 2011; Alkarimiah *et al.*, 2011; Gonçalves *et al.*, 2012). Segundo Nadais *et al.* (2005a) o ciclo de 96h, com 48h de alimentação seguidos de 48h de repouso é o ideal no tratamento de EIL conduzindo a uma percentagem de metanização de 59 a 85 % e maior estabilidade operacional. No caso de ciclos mais curtos, as percentagens de metanização obtidas foram inferiores às atingidas no ciclo de 96h, devido ao facto de o período de repouso ser mais reduzido não sendo suficiente para degradar a matéria orgânica que se acumula no leito de lamas durante o período de alimentação (Nadais *et al.*, 2005a). Por outro lado Nadais *et al.* (2014a) também constataram que grande parte da CQO removida durante as primeiras 48h de alimentação, no modo de operação intermitente, só é convertida a metano nas seguintes 48 h (período de repouso).

Nos estudos efetuados com o modo de operação intermitente dos reatores UASB atingiram-se eficiências de metanização mais elevados (65-88%) comparativamente ao modo de operação contínua (64-78%) (Nadais *et al.*, 2006). Este facto pode resultar do modo de operação intermitente que durante o período de repouso induz uma adaptação forçada da biomassa aos substratos complexos do EIL (gorduras e AGCL) e que não são facilmente degradados durante a fase de alimentação devido à degradação preferencial e mais rápida de substratos simples nessa fase. Estes fenómenos permitem uma degradação eficiente destes substratos complexos, que não é possível de ser alcançada no modo de operação contínuo clássico (Nadais *et al.*, 2005b). Apenas uma pequena quantidade destes substratos simples permanece no reator durante o período de repouso, e esta pequena quantidade é provavelmente degradada no início desse período. Assim, e quanto maior for o período de repouso menor será a disponibilidade de substratos simples (por serem em menor quantidade) e maior será a necessidade dos microrganismos consumirem substratos complexos e difíceis de degradar (Nadais, 2002). Esta interpretação está de acordo com o que foi relatado por diversos autores que referem que a produção de enzimas que degradam substratos complexos como as proteínas ou os AGCL pode ser suprimida pela presença de substratos facilmente degradáveis como a glicose, os aminoácidos ou açúcares (Wiersma and Harder, 1978; Whooley *et al.*, 1983; Ramsay, 1997).

Alguns estudos realizados por Nadais *et al.* (2005a) também revelaram que para além deste modo de operação reduzir alguns problemas relacionados com a estabilidade dos reatores UASB, suportando Bv's mais elevadas (até 22 g CQO.L⁻¹.d⁻¹) sem influenciar o desempenho do sistema, também conduz ao aumento da produtividade de metano. No modo de operação contínuo

as cargas máximas aplicáveis relatadas pela literatura são mais reduzidas (3-6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹) (Nadais *et al.*, 2006).

Nos estudos desenvolvidos sobre o tratamento de EIL constatou-se que, quer nos reatores contínuos, quer nos intermitentes, ocorre inicialmente a remoção de substrato devido à adsorção da matéria orgânica sobre a biomassa anaeróbia. Surpreendentemente, foi observado que a produção de metano é mais rápida no modo de operação contínuo, que no modo de operação intermitente. No entanto, a adsorção inicial do substrato (CQO retido na biomassa) é mais pronunciada nos sistemas intermitentes podendo esta adsorção encontrar-se associada ao contacto mais completo entre o substrato e a biomassa biológica (Nadais *et al.*, 2014a). Por outro lado, o fenómeno de adsorção não é acompanhado pela degradação do substrato biológico, uma vez que o processo de adsorção da matéria orgânica é mais rápido do que o processo de degradação anaeróbia, levando a um desfasamento entre a remoção de matéria orgânica e a produção de metano (Nadais *et al.*, 2014a). Nos reatores intermitentes, durante o período de alimentação alcançam-se elevadas taxas de remoção de substratos, mas reduzidas taxas de produção de metano, levando à acumulação de substratos degradados sobre a biomassa biológica, constituindo o leito de lamas que atua como um filtro de retenção de matéria orgânica (Nadais, 2002; Nadais *et al.*, 2005a). No período de repouso ocorre a degradação de substratos complexos (gorduras e AGCL) que se acumulam na biomassa durante o período de alimentação (principalmente por mecanismos de adsorção) elevando consideravelmente a eficiência de metanização (Nadais *et al.*, 2005b; Nadais *et al.*, 2014a).

Coelho *et al.*, (2007) desenvolveram outros estudos com o intuito de testar o efeito do período de repouso no processo de tratamento de EIL em termos de CQO removido, produção de metano e acumulação de substrato no leito. Nos estudos realizados por Coelho *et al.*, (2007) testaram-se diferentes modos de alimentação intermitente, um deles com o ciclo de 6 horas de alimentação seguidas de 6 horas de repouso e outro com 3 horas de alimentação seguidas de 9 horas de repouso. Os autores, concluíram que o ciclo total de 12h com 3h de alimentação seguidas de 9h de repouso foi o ciclo o mais adequado, atingindo elevadas eficiências de remoção (de 87 a 91%) e favorecendo a conversão do substrato a metano quando comparados com os valores obtidos para a operação em contínuo (Coelho *et al.*, 2007). Atendendo à Bv aplicada, verificaram que a quantidade de metano produzida foi mais elevada na aplicação de uma carga de 12 g CQO.L⁻¹.d⁻¹. A eficiência de metanização foi mais elevada na aplicação da carga de 6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹, atingindo-se eficiências de 90 a 95%. Os autores concluíram que era vantajoso a aplicação de um período de repouso maior que o período de alimentação uma vez que apresentou maiores remoções de CQO e maiores produções de metano para a mesma carga aplicada, levando a menores acumulações de substrato na biomassa. Este facto encontra-se relacionado com a diminuição da concentração de lípidos com períodos de alimentação mais reduzidos.

Tal como foi referido anteriormente os lípidos são suscetíveis de provocar inibições no processo de tratamento por via anaeróbia (Hanaki *et al.*, 1981) bem como causar problemas na

estabilidade dos reatores UASB. Estes compostos revelam ser os mais problemáticos no mecanismo de granulação. Os lípidos ao serem hidrolisados a AGCL adquirem propriedades tóxicas para este tipo de tratamento. Na literatura relatam-se os problemas de adsorção dos ácidos gordos na superfície dos grânulos, tornando-os leves, flutuantes e conduzindo ao “washout” (Rinzema, 1988; Hwu, 1997). Por esta razão, algumas vezes ocorre a ascensão da biomassa à seção superior do reator, pelo facto de o gás retido na biomassa a forçar a ascender devido à sua baixa densidade aparente. Outro dos fenómenos é a redução da produção de biogás por parte dos microrganismos derivado do encapsulamento da biomassa pela presença de lípidos. Este fenómeno impõe a necessidade de um dispositivo eficiente para a separação gás-sólido-líquido no topo do reator (separador GSL) (Rajeshwari *et al.*, 2000).

O potencial de inibição dos AGCL depende de diversos fatores como o tipo de biomassa, a área de superfície do manto de lamas, o tamanho da cadeia de carbono apresentada pelos lípidos e o grau de saturação das ligações carbono-carbono (Salminen e Rintala, 2002). Alguns estudos relatam que mesmo na presença de pequenas concentrações de AGCL podem ocorrer inibições nos processos anaeróbios (Alves *et al.*, 2001). Relativamente ao consórcio microbiológico, os microrganismos metanogénicos são os mais suscetíveis de sofrerem inibição na presença de AGCL (Pereira *et al.*, 2003). Neste âmbito, foram realizados estudos relativos ao modo de operação intermitente no tratamento de EIL submetidos a choques de gorduras, tendo-se revelado eficiente na medida em que promove a formação de biomassa ativa conducente à melhor degradação de AGCL (Nadais *et al.*, 2006; Cavaleiro *et al.*, 2008).

Com o intuito de analisar o efeito de choques operacionais nos sistemas de tratamento de EIL, Nadais *et al.* (2014b) realizaram estudos de comparação do desempenho dos reatores UASB intermitentes e contínuos submetidos a choques de gordura, hidráulicos e de temperatura. Estes sistemas foram monitorizados em termos de produção de metano, concentração do efluente, ácidos orgânicos voláteis e populações microbianas dos grupos *Eubacteria*, *Archaea* e *Syntrophomonadaceae*. Este último grupo microbiano tem sido descrito na literatura como sendo determinante para a degradação de substratos gordos. Os resultados deste estudo mostraram que os sistemas intermitentes apresentaram melhor desempenho que os contínuos nos parâmetros físico-químicos determinados e na produção de biogás. Nas amostras de biomassa recolhidas, a percentagem da abundância relativa do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae* foi superior nos sistemas intermitentes em comparação aos sistemas contínuos. Relativamente ao tipo de choques verificou-se que tanto os choques hidráulicos como os choques de temperatura conduziram a efeitos graves no desempenho dos reatores (quer nos sistemas intermitentes quer nos sistemas contínuos), consequentemente estes choques conduziram a níveis baixos da abundância relativa do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae* no modo de operação intermitente. Destes estudos, conclui-se que os choques de gorduras tiveram um efeito benéfico na população *Syntrophomonadaceae* uma vez que a percentagem relativa deste grupo microbiano aumentou após os choques de gorduras.

Várias investigações têm sido publicadas nos últimos anos sobre a degradação anaeróbia de gorduras e dos AGCL e seus efeitos sobre o desempenho do processo global (Palatsi *et al.*, 2009; Zonta *et al.*, 2013; Nadais *et al.*, 2014b). Inicialmente as gorduras neutras são hidrolisadas em AGCL livres e glicerol, um processo catalisado por lipases extracelulares. Os AGCL livres são convertidos em acetato e H_2 por bactérias acetogénicas através do processo β -oxidação. Os microrganismos do grupo *Syntrophomonadaceae* desempenham um papel importante nesta etapa de degradação anaeróbica de AGCL (Hatamoto *et al.*, 2007b; Hatamoto *et al.*, 2007c; Sousa *et al.*, 2007c), e portanto, são considerados como o grupo microbiano chave para a maximização da produção de biogás (Nadais *et al.*, 2014b). O passo β -oxidação foi avaliado como o passo limitante na degradação anaeróbica de gorduras (Lalman e Bagley, 2001) e pode ser inibido pela presença de AGCL.

Tabela 1.5 - Resumo dos principais parâmetros de operação de reatores UASB e tipo-UASB usados no tratamento de EIL.

Reactor tipo-UASB	Nº de estádios	T [°C]	Volume Reactor [L]	Origem das Lamas/Tipo de lamas iniciais	Origem do efluente	C _{in} [g CQOt.L ⁻¹]	Q [L.h ⁻¹]	TRH [h]	Bv [g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹]	E _R da CQO [%]	Produção de biogás [L biogás.d ⁻¹]	% CH ₄ no biogás	Produção de CH ₄ [L CH ₄ .d ⁻¹]	E _M [%]	% relativa do grupo microbiano <i>Syntrophomonadaceae</i>	Referência
Contínuo	1	30	18	-	Leite magro comercial	35-40	0,15	120,0	7-8	90	-	-	-	-	-	(Lettinga <i>et al.</i> , 1980)
Com RL	1	30	6	Do reator em uso	Fábrica de laticínios com RS	4	0,31	19,2	5	85	-	-	9,6	-	-	(Van den Berg e Kennedy, 1983)
							0,93	6,5	15	73	-	-	28,8	-	-	
Contínuo	1	35	2,5	Digestor Municipal	Leite comercial	10	0,04	60,0	4	87	4	60	2,4	-	-	(Shin e Paik, 1990)
Contínuo	1	35	8,5	Digestor Municipal	Leite em pó comercial	6-12	1,04-4,63	1,8-7,92	18-84	70-90 ^(a)	67,5-277,6	49-63	42,5-136	-	-	(Fang e Chui, 1993)
Híbrido	1	35	8,1	UASB de efluentes doméstico	Fábrica de laticínios	1,07	1,58	5,0	5	76	10	-	7,5	-	-	(Öztürk <i>et al.</i> , 1993)
					Leite magro comercial	2,57	0,96	8,4	7,1	87	23,4	75	17,6	-	-	
					Soro de leite	6	0,46	17,8	8,5	87	27,5	-	20,6	-	-	
Contínuo	1	37	8,5	Digestor Municipal	Leite em pó comercial	6	1,06	7,9	18	97	81	-	-	-	-	(Fang e Chui, 1994)
Híbrido					comercial	6	1,06	7,9	18	97	89	-	-	-	-	
Híbrido	2º	35	5	Digestor híbrido tratado de efluentes de laticínios sintéticos	Fábrica de leite para consumo	4,64	0,11	45,6	2,44	94	5,42	69,3	3,76	-	-	(Strydom e Mostert, 1997)
					Fábrica de queijo	5,36			2,82	97	7,45	66,0	4,92			
Contínuo	1	35	10	Digestor de efluentes de laticínios	Fábrica de queijo	37	0,07	144	6,3	98	43	71	30,5	-	-	(Gavala <i>et al.</i> , 1999)
Intermitente	1	35	6	Digestor de efluentes de laticínios	Leite meio-gordo	2,5-12,48	0,50	12	2,5-12,48	59-98	-	-	3,1-21,3	65-88	-	(Nadais <i>et al.</i> , 2006)
Contínuo					comercial	1,25-6,24	0,50	12	2,5-12,48	53-99	-	-	2,47-19,9	64-78	-	

(continuação da tabela anterior)

Reactor tipo-UASB	Nº de estádios	T [°C]	Volume Reactor [L]	Origem das Lamas/Tipo de lamas iniciais	Origem do efluente	C _{in} [g CQOt.L ⁻¹]	Q [L.h ⁻¹]	TRH [h]	Bv [g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹]	E _R da CQO [%]	Produção de biogás [L biogás.d ⁻¹]	% CH ₄ no biogás	Produção de CH ₄ [L CH ₄ .d ⁻¹]	E _M [%]	% relativa do grupo microbiano <i>Syntrophomonadaceae</i>	Referência
Híbrido	2	30-38	1-5,6; 2-5,9	Chorume Municipal	Efluente de laticínios sintético	2,5 - 4,5	0,04-1; 0,08-1	12	10,7-19,2	98	11,2-19,6	1-70; 2-66	7,5-13,6	-	-	(Banu <i>et al.</i> , 2007)
Contínuo	1	35	10	UASB de efluentes de laticínios	Leite em pó comercial	4	0,42	24	4	79,4	-	-	-	-	-	(Jedrzejewsk a- Cicinska <i>et al.</i> , 2007)
Híbrido			2			4	0,08	24	4	86,5	-	-	-	-	-	
Contínuo	1	20	5	Digestor Municipal	Fábrica de leite com efluente doméstico	3,4 ± 1,345	0,21	24	1,9-4,4	69	-	-	-	-	-	(Tawfik <i>et al.</i> , 2008)
Com SIG	1	20-30	40 000	Lagoa anaeróbia de matadouro	Cooperativa de laticínios	3,9	2354,04	16,8	5,5	90	-	-	-	-	-	(Passeggi <i>et al.</i> , 2009)
Contínuo	1	25	394	-	Fábrica de laticínios	2,33	12,38	36,0	1,6	93,5	-	-	-	-	-	(Saléh <i>et al.</i> , 2009)
Intermitente baseline	1	35	6	Digestor de efluentes de laticínios	Leite meio-gordo comercial	6	0,50	12	12	95	-	-	21,6	86-90	17	(Nadais <i>et al.</i> , 2014b)
Intermitente C.G.						6	0,50	12	12	94	-	-	24,0	90-92	20	
Intermitente Após C.G.						6	0,50	12	12	96	-	-	22,8	86-90	20	
Contínuo baseline						3	0,50	12	6	90	-	-	12,0	53-58	-	
Contínuo C.G.						3	0,50	12	6	85	-	-	8,4	34	-	
Contínuo Após C.G.						3	0,50	12	6	87	-	-	10,8	48	-	

RL – Recirculação de lamas; SIG - Separador Interno de Gorduras; Baseline – antes da aplicação do choque de gorduras; C.G. – durante Choque de gorduras; Após C.G. – Após Choque de gorduras; ^(a) só se considerou os valores referentes à CQO total.

1.3 MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS DESTE TRABALHO

Ao longo dos anos, o tratamento anaeróbio sofreu diversos avanços com o desenvolvimento de sistemas de alta carga conquistando, hoje em dia, uma grande implantação a nível mundial. Os reatores UASB são os sistemas de alta carga mais aplicados alcançando cerca de 70% das unidades usadas no tratamento de efluentes líquidos industriais (Fonseca e Teixeira, 2007).

Os efluentes gerados pelas indústrias de cabines de pintura e envernizamento contêm diversas substâncias de cariz tóxico (Santos *et al.*, 2010). Geralmente, em Portugal, estes efluentes são encaminhados para um centro de recolha e tratamento, onde os solventes são recuperados e os resíduos são depositados em aterro, causando impactos ambientais. Assim, presentemente, existem poucas opções viáveis para o tratamento de EIMM e justifica-se a realização de um estudo do tratamento anaeróbio destes efluentes.

A carga orgânica aplicada aos reatores UASB é um dos parâmetros operatórios relevantes para os resultados obtidos. A velocidade ascensional é outro dos parâmetros operatórios importantes, uma vez que influencia o tempo de contacto entre o substrato e a biomassa e a hidrodinâmica do reator, interferindo na acumulação e/ou remoção biológica da matéria orgânica (Siebel, 1991).

As indústrias de laticínios envolvidas no processamento de leite e fabrico de queijo são responsáveis pela produção de elevados volumes de efluentes complexos contendo gorduras. Estes efluentes causam várias dificuldades técnicas às indústrias de laticínios. Os EIL são maioritariamente constituídos por três tipos de substratos: hidratos de carbono, proteínas e gorduras. Os estudos desenvolvidos na aplicação das configurações tecnológicas anaeróbias de alta carga no tratamento de EIL têm sido diversos (Lettinga *et al.*, 1980; Van den Berg e Kennedy, 1983; Passeggi *et al.*, 2009; Saléh *et al.*, 2009). Grande parte destes estudos baseia-se na análise do desempenho dos reatores UASB no tratamento destes efluentes complexos.

Na aplicação dos reatores UASB para o tratamento de EIL foram detetados alguns problemas relacionados com dois tipos de fenómenos: o primeiro associado à inibição de algumas populações microbiológicas pela presença de AGCL, resultantes da hidrólise das gorduras; e o segundo com a acumulação conjunta de substratos complexos (proteínas e gorduras) e bolhas de biogás gerados sobre a superfície da biomassa, que leva à flutuação da biomassa e posteriormente ao seu arrastamento no efluente tratado (“washout” da biomassa). A causa subjacente a estes problemas assenta na limitação de transferência de massa e na acumulação elevada de matéria orgânica no seio da biomassa, devida sobretudo à retenção física e/ou adsorção inicial rápida do substrato que não é acompanhada pela sua degradação biológica.

Estes fatores contribuem para a saturação do leito e consequente diminuição da velocidade de remoção de substratos.

No tratamento de EIL em reatores UASB, Rinzema *et al.* (1993), Nadais (2002) e Nadais *et al.* (2006) verificaram a elevada extensão da acumulação de substrato no leito de lamas, na aplicação do modo de operação contínuo clássico, mesmo quando são utilizadas cargas orgânicas e velocidades ascensionais dentro das gamas recomendadas na literatura (de 0,5 a 3,0 m.h⁻¹) (Siebel, 1991). Lettinga e Hulshoff Pol (1991), sugerem a adoção de outro modo de operação que diminua essa acumulação da matéria orgânica. Alguns autores sugerem o modo de operação intermitente dos reatores UASB (Nadais, 2002; Nadais *et al.*, 2005b), aplicado ao tratamento de efluentes complexos contendo gorduras, levando à redução da acumulação de matéria orgânica no seio da biomassa e à diminuição de problemas resultantes dessa acumulação (Rinzema *et al.*, 1993). Noutros estudos, foi relatado que a presença de AGCL pode ser um fator inibitório dos microrganismos metanogênicos (Hanaki *et al.*, 1981; Hwu *et al.*, 1998). No entanto, mais tarde Nadais *et al.* (2014b) demonstraram que o modo de operação intermitente sujeito a choques de gorduras força a adaptação do substrato à biomassa e contribui para o aumento da eficiência de metanização. Nestas condições foi detetado um aumento da percentagem relativa dos microrganismos do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae* que desempenham um papel importante na etapa de degradação anaeróbica de AGCL e são considerados como o grupo microbiano chave para a maximização da produção de metano.

Conhecendo os problemas resultantes do tratamento de efluentes provenientes da indústria de mobiliário de madeira, bem como da indústria de laticínios, os objetivos deste trabalho focaram-se no estudo da biodegradação anaeróbia de efluentes industriais. Foram determinadas as condições ótimas a aplicar nestes reatores anaeróbios no tratamento dos efluentes industriais, tendo como principais critérios de avaliação: a maximização da biodegradabilidade anaeróbia, a eficiência da remoção da CQO, a eficiência de metanização da CQO removida, a caracterização da comunidade microbiana desenvolvida e o surgimento e a extensão dos eventuais fenómenos de inibição na operação dos sistemas UASB.

Neste enquadramento, traçaram-se os seguintes objetivos para o estudo do tratamento do EIMM:

- ✓ Determinação da influência da carga aplicada sobre o desempenho do processo;
- ✓ Determinação da influência da velocidade ascensional ótima, atendendo a carga adequada.

Os critérios de avaliação foram a eficiência de remoção de CQO e a eficiência de metanização de CQO removida.

Relativamente ao tratamento do efluente da indústria de laticínios (EIL), os objetivos focaram-se em:

- ✓ Comparação de diferentes estratégias de arranque para a adaptação da biomassa (intermitente com choque de gorduras; intermitente e contínuo);
- ✓ Determinação quantitativa da biomassa desenvolvida nos reatores UASB;
- ✓ Análise da abundância relativa do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae*.

Os critérios de avaliação foram a eficiência de remoção de CQO e a eficiência de metanização de CQO removida.

2 METODOLOGIA

2.1 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

No decorrer do presente trabalho experimental utilizaram-se, em cada ensaio, três reatores UASB semelhantes.

Cada um dos reatores UASB utilizados adquire uma altura de 86,0 cm, um volume útil de 6 L (excluindo a parte superior) e era composto por material acrílico. Uma análise mais detalhada das características gerais de cada reator UASB pode ser consultada no **Anexo I**.

Estruturalmente cada reator era constituído por 2 partes: a parte inferior (cilíndrica) e a parte superior (**Figura 2.1**). Ao longo da estrutura inferior do reator situavam-se quatro canais de amostragem interior (distanciados entre si em 28,67 cm). Uma descrição mais detalhada das características gerais dos reatores UASB pode ser consultada na **Tabela 4.1**.

A parte inferior de cada reator UASB é constituída pelo compartimento da digestão (formado pelo leito de lamas e pelo manto de lamas) e por um separador trifásico (separador gás-líquido-sólido) que permite a separação das fases gasosa, líquida e sólida. Esta parte é revestida exteriormente por um tubo cilíndrico em espiral onde circula, num circuito fechado, a água aquecida à temperatura pretendida ligada a um banho termoestatizado. A biomassa (lamas provenientes de uma ETAR municipal) introduzida no interior da parte cilíndrica dos reatores foi inoculada previamente (no momento anterior ao encerramento de cada um dos reatores), tendo-se iniciado o processo de bombagem após este procedimento.

No topo de cada reator existe um orifício lateral em sifão para a saída do efluente tratado e outro orifício para a saída do biogás.

A alimentação de cada reator foi realizada recorrendo a uma bomba peristáltica (Watson-Marlow 101UR, tubo Watson Marlow Pumpsil 913.A Ø3,2mm), que tem como função bombear o efluente da alimentação no sentido ascendente e de forma contínua, para a base inferior do reator. Cada bomba peristáltica foi previamente calibrada de acordo com o caudal desejado (**Anexo I**).

O biogás produzido por cada um dos reatores foi conduzido através de uma tubagem de teflon inserida no topo do reator para um borbulhador. Seguidamente, o gás resultante do borbulhador gerou pressão sobre um determinado volume de água contido num recipiente de 10 L. O biogás foi assim quantificado a partir do método de deslocamento de água (**Figura 2.1**).

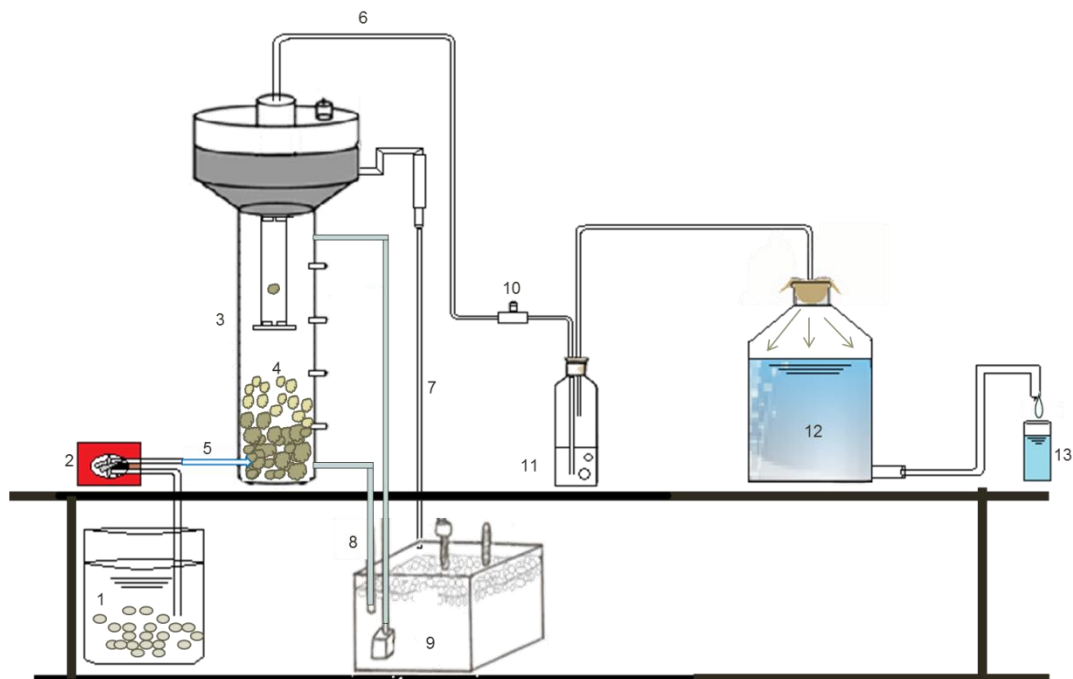


Figura 2.1 - Representação esquemática da instalação laboratorial do processo de tratamento anaeróbio aplicado a um reator UASB.

Legenda da Figura 2.1

- | | |
|--|---|
| 1. Recipiente com alimentação; | 8. Tubagem de aquecimento do reator UASB; |
| 2. Bomba peristáltica; | 9. Banho termostaticado; |
| 3. Reator UASB; | 10. Septo de amostragem de biogás; |
| 4. Biomassa; | 11. Borbulhador |
| 5. Entrada da alimentação no reator UASB; | 12. Garrafa de <i>mariotte</i> ; |
| 6. Saída do biogás do reator UASB; | 13. Proveta graduada. |
| 7. Saída do efluente tratado do reator UASB; | |

Cada reator possuía uma tubagem de saída do biogás com um septo de borracha (ponto 10) que permitia a recolha das amostras de biogás através de uma seringa para posterior análise da sua composição.

O controlo operacional da instalação experimental representada na **Figura 2.1** ocorreu em diversos locais de amostragem. A quantidade de biogás produzido e a análise da composição do biogás nos reatores UASB foram realizados nos locais de amostragem 13 e 10, respetivamente.

Os parâmetros de CQO_{Total}, CQO_{Solúvel}, Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis (SST e SSV), pH, alcalinidade, Ácidos Orgânicos voláteis (AOV), Carbono Orgânico Total (TOC), Azoto *Kjedahl* e Fósforo total foram monitorizados nos locais de amostragem 1 e 7.

A análise da biomassa no interior dos reatores UASB foi monitorizada nos quatro pontos de amostragem da parte inferior do reator.

2.2 PARÂMETROS DE MONITORIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICOS

A monitorização dos reatores UASB operados nos diferentes ensaios foi feita em termos dos parâmetros de Carência Química de Oxigénio Total e Solúvel, Carbono Orgânico Total, pH e alcalinidade, Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis, Ácidos Orgânicos Voláteis, composição e volume do biogás produzido, Azoto *Kjeldahl* e Fósforo Total.

Diariamente procedeu-se à recolha de amostras da alimentação e do efluente tratado.

Nos ensaios realizados com efluente de laticínios, procedeu-se à recolha de amostras da biomassa durante várias etapas de cada ciclo.

No final do último ensaio do efluente de laticínios ainda se procedeu à análise dos Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis da biomassa contidos em cada reator sendo efetuada a sua recolha nos quatro canais de amostragem da parte inferior do reator.

Uma descrição da metodologia analítica pode ser consultada no **Anexo V**.

2.2.1 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO (CQO)

A Carência Química de Oxigénio (CQO) ou COD (*Chemical Oxygen Demand*) baseia-se numa medição de quantidade de matéria orgânica biodegradável e não biodegradável, contida numa amostra, possível de ser oxidada por meios químicos, particularmente por um oxidante forte (em condições ácidas), o ião dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Por sua vez, este oxidante é consumido e reduzido ao ião crómio (Cr^{3+}).

Para quantificar este parâmetro recorreu-se ao método colorimétrico de refluxo fechado (micro). O procedimento experimental foi executado de forma análoga ao protocolo 5220 D. do *Standard Methods* (APHA, 1998).

O procedimento para a determinação deste parâmetro iniciou-se com a preparação da solução da digestão em cada tubo a digerir. Esta solução foi constituída por 1,5 mL de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) contendo sal de mercúrio ($HgSO_4$) e 3,5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com sulfato de prata (Ag_2SO_4). Posteriormente, procedeu-se ao tratamento da amostra, transferindo 2,5 mL de amostra diluída para um tubo de digestão de refluxo fechado (micro) previamente preparado seguindo-se a digestão da amostra durante 2 horas a 150°C numa câmara de digestão específica (Thermoreaktor CR 3000 WTW). No caso da CQO solúvel efetuou-se a filtração da amostra inicial por vácuo com um filtro de microfibras de vidro (Specanalítica; diâmetro de 47 mm, tamanho do poro de 1,2 μm).

Após o processo da digestão das amostras, estas foram arrefecidas na ausência de luz solar à temperatura ambiente, sendo posteriormente determinada a quantidade de dicromato de potássio não reagida a partir da leitura das absorvâncias a 620 nm no espectrofotómetro (Aqualytic, modelo PCSpectro). O espectrofotómetro utilizado para fazer a leitura das absorvâncias converte as mesmas em concentração ($mg\ O_2.L^{-1}$). Para a determinação de ambos os parâmetros, CQO total e CQO solúvel, foram efetuadas duas réplicas por amostra.

No decorrer do teste, os resultados podem ser influenciados por possíveis interferências tais como uma casual presença de compostos orgânicos não oxidáveis e certos iões inorgânicos (APHA, 1998).

O Cr^{3+} na região dos 600nm é determinado para valores de CQO entre 100 e 900 $mg.L^{-1}$. Para amostras cujos valores não se encontraram contidos neste intervalo de CQO foi necessário proceder à diluição da amostra para se obter valores dentro da gama do método.

2.2.2 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

O Carbono Orgânico Total (TOC) reflete a quantidade de compostos orgânicos presentes numa amostra. Estes compostos podem encontrar-se em diversos estados de oxidação, podendo alguns deles, ser oxidados por processos biológicos ou químicos.

Para determinação do parâmetro de TOC executou-se o procedimento descrito no método 5310 B do *Standard Methods* (APHA, 1998). O equipamento utilizado foi o detetor de absorção infra vermelhos não dispersiva (NDIR) e TN por deteção eletroquímica, no aparelho marca Analytikjena (Analyzer Multi N/C 2100 S; multiWin 4.09; Serial No: N5-551/L), cuja temperatura de combustão aplicada correspondeu a 800°C.

Para análise do parâmetro TOC filtrou-se previamente a amostra e juntou-se 1,950 mL desta com 50 µL de H₃PO₄ (1:10 (v/v)) seguindo-se o seu armazenamento em frascos de polietileno a aproximadamente 5°C até à sua análise no detetor de ionização de chama.

As condições operacionais do detetor de ionização de chama utilizado para análise de TOC encontram-se na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1 - Condições operacionais do detetor de absorção NDIR.

Parâmetro	Características
Software de Injeção	<i>Multiwin N/C 21 005, versão 4.09</i>
Volume de amostra	200,0 µL
Tempo de análise	5 min

O limite de deteção do detetor de ionização de chama para medição do parâmetro de TOC da amostra analisada é de 200 mg.L⁻¹; para amostras cujos valores excederam este limite foi necessário proceder à diluição da amostra.

2.2.3 PHE ALCALINIDADE

A monitorização dos parâmetros pH e alcalinidade contribui para assegurar as condições favoráveis para o crescimento microbológico. A alcalinidade de um efluente reflete a capacidade de este reagir com o ião H⁺.

As medições destes parâmetros foram realizadas através do aparelho portátil Hanna, modelo HI 98140 pH Meter, acoplado de um eléctrodo de pH de xerolite previamente calibrado com soluções de pH de 4,07 e 7,00 à temperatura ambiente.

A alcalinidade foi determinada recorrendo à equação Eq. 2.1, de acordo com o método 2320 do *Standard Methods* (APHA, 1998). O procedimento para quantificação deste parâmetro consistiu na titulação de um determinado volume da amostra com ácido clorídrico (HCl) até se alcançar o pH correspondente a 4,5 (mg CaCO₃.L⁻¹).

$$Alcalinidade(g_{CaCO_3}.L^{-1}) = \frac{Volume_{HCl}(mL) \times Conc_{HCl}(mol.L^{-1}) \times 50}{Volume_{amostra}(mL)} \quad \text{Eq. 2.1)}$$

Onde,

$Volume_{HCl}$: volume de ácido clorídrico adicionado (mL) durante a titulação da amostra até se conseguir alcançar o pH de 4,5;

$Conc_{HCl}$: Normalidade do ácido clorídrico (eq. mol), sendo, a normalidade igual à molaridade (mol.L^{-1});

$Volume_{amostra}$: volume de amostra analisada (mL).

2.2.4 SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST) E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS (SSV)

Os Sólidos Suspensos Totais permitem quantificar a matéria orgânica e inorgânica em suspensão contida numa amostra sob a forma molecular, iónica ou microgranular. Os Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) fornecem dados relativos apenas à matéria orgânica em suspensão na amostra. Considera-se que este parâmetro forneça uma medida aproximada da massa de microrganismos presentes na amostra.

Os parâmetros de SST e SSV foram determinados por um processo de gravimetria após filtração/incineração, adotando o protocolo 2540 D e E do *Standard Methods* (APHA, 1998).

Inicialmente calcinou-se os filtros de microfibras de vidro (Specanalítica; diâmetro de 47 mm, tamanho do poro de $1,2 \mu\text{m}$) com os respetivos cadinhos na mufla durante 1 hora a 500 ± 50 °C, sendo posteriormente arrefecidos no exsiccador à temperatura ambiente. Após arrefecimento procedeu-se à sua pesagem ($m_{\text{cadinho} + \text{filtro}}$) (balança Precisa, modelo XB 120A).

Para quantificar os Sólidos Suspensos Totais (SST), filtrou-se um determinado volume de amostra com um filtro de microfibras de vidro previamente calcinado. O resíduo recolhido no filtro foi seco na estufa com o respetivo cadinho a 105°C, durante 24 horas e posteriormente pesado ($m_{\text{cadinho} + \text{filtro} + \text{sólidos após estufa}}$). Na determinação dos SSV procedeu-se à colocação dos filtros e sólidos com os respetivos cadinhos do passo anterior na mufla a 500 ± 50 °C durante 2 horas. Seguidamente, e após arrefecimento no exsiccador à temperatura ambiente dos sólidos com os filtros e os respetivos cadinhos, efetuou-se a leitura da massa dos mesmos ($m_{\text{cadinho} + \text{filtro} + \text{sólidos após mufla}}$). Para a determinação de ambos os parâmetros (SST e SSV) foram efetuadas duas réplicas por amostra.

Os SST e SSV foram determinados segundo as equações Eq. 2.2 e Eq. 2.3, respetivamente.

$$SST \left(g.L^{-1} \right) = \frac{massa_{\text{cadinho} + \text{filtro} + \text{sólidos após estufa}} (g) - massa_{\text{cadinho} + \text{filtro}} (g)}{Volume_{amostra} (mL)} \times 1000 \quad \text{Eq. 2.2}$$

$$SSV \left(g.L^{-1} \right) = \frac{massa_{\text{cadinho} + \text{filtro} + \text{sólidos após estufa}} (g) - massa_{\text{cadinho} + \text{filtro} + \text{sólidos após mufla}} (g)}{Volume_{amostra} (mL)} \times 1000 \quad \text{Eq. 2.3}$$

2.2.5 ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (AOV)

A análise do parâmetro de Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV) realizada o longo deste trabalho foi efetuada atendendo a concentração do ácido acético, ácido propiónico, ácido *iso*-butírico, ácido *n*-butírico, ácido *iso*-valérico, ácido *n*-valérico e ácido *n*-capróico.

O equipamento utilizado para determinação de cada um dos ácidos presentes em cada amostra foi um cromatógrafo gás-líquido (PerkinElmer, modelo Clarus 480), com detetor de ionização de chama (FID).

As condições operacionais do cromatógrafo utilizado para análise de AOV encontram-se na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2 - Condições operacionais do cromatógrafo usado para a determinação de AOV.

Parâmetro	Características
Tipo de gases	Hélio (gás de arraste)
	Hidrogénio (gás de chama)
	Ar (gás de chama)
Características da coluna	SGE (25m x 0,53mm) ID-BPI 5,0 µm
Temperaturas	Detetor (240°C)
	Injetor (300°C)
Software de Injeção	<i>TotalChrom Navigator</i>
Volume de amostra	0,5 µL
Pressão do gás de arraste	4,5 psi
Tempo de análise	15,21 min

A rotina utilizada no software de injeção passou por o arranque a 70 °C, seguindo-se, durante 2 minutos, o aumento de 20°C por minuto até atingir os 100°C. Posteriormente decorreu o aumento de 10 °C por minuto durante 1 minuto até se alcançar os 140 °C. No final ocorreu um aumento de 35 °C por minuto até aos 235°C, durante 3 min.

Para análise do parâmetro AOV filtrou-se previamente a amostra e acidificou-se 1,5 mL desta com 250 µL de ácido fórmico (1:10 (v/v)) seguindo-se o armazenamento em frascos de polietileno a aproximadamente 5°C, até à sua análise no cromatógrafo.

Para posterior análise dos ácidos nas amostras foi necessário efetuar a calibração do aparelho (relação entre a área de cada pico do cromatograma e a concentração de AOV correspondente) efetuada com padrões mistos de ácidos puros com concentração conhecida, executando duas injeções dos padrões de ácido acético, ácido propiónico, ácido *iso*-butírico, ácido *n*-butírico, ácido *iso*-valérico, ácido *n*-valérico e ácido *n*-capróico, obtendo-se assim a curva de

calibração dos padrões (**Tabela 2.3**). A cada padrão foi adicionado ácido fórmico na proporção de 1:10 (v/v), para que a matriz dos padrões fosse, tanto quanto possível, idêntica à matriz das amostras. Desta forma, foi estabelecida uma relação entre a área de cada pico do cromatograma e a concentração de AOV correspondente, permitindo a sua quantificação em termos de concentração de ácido_i, a partir da Eq. 2.4).

$$\text{Área}(\mu V \times \text{sec}) = a \times \text{Conc.}_{\text{ácido}_i} \left(\text{mg}_{\text{ácido}_i} \cdot \text{L}^{-1} \right) \quad \text{Eq. 2.4}$$

Tabela 2.3 – Retas de calibração para cada ácido.

AOV	Fórmula química	Massa Molar (g.mol. ⁻¹)	Tempo de retenção [min]	Reta de calibração: Área [μV*sec]= a x Conc. ácido _i [mg ácido _i .L ⁻¹]
Acético	C ₂ H ₄ O ₂	60	2,618 (0,024)	Área = 669,67 x Conc. [mg .L ⁻¹]; R ² =0,984
Propiónico	C ₃ H ₆ O ₂	74	3,523 (0,077)	Área = 1202,20 x Conc. [mg .L ⁻¹]; R ² =0,998
Iso-butírico	C ₄ H ₈ O ₂	88	4,468 (0,149)	Área = 1386,50 x Conc. [mg .L ⁻¹]; R ² =0,999
n-butírico	C ₄ H ₈ O ₂	88	5,016 (0,146)	Área = 1457,00 x Conc. [mg .L ⁻¹]; R ² =0,997
Iso-valérico	C ₅ H ₁₀ O ₂	88	6,136 (0,152)	Área = 1491,50 x Conc. [mg .L ⁻¹]; R ² =0,998
n-valérico	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	7,033 (0,152)	Área = 1550,60 x Conc. [mg .L ⁻¹]; R ² =0,996
n-capróico	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	9,120 (0,129)	Área = 1358,10 x Conc. [mg .L ⁻¹]; R ² =0,990

(), desvios-padrão

De acordo com a estequiometria das reações é possível converter a quantidade de ácido_i em mg CQO (mg CQO.L⁻¹) a partir da relação *Theoretical Oxygen Demand* (TOD) (**Tabela 2.4**), Eq. 2.5).

$$\text{Conc.}_{\text{ácido}_i} \left(\text{mg}_{\text{CQO}} \cdot \text{L}^{-1} \right) = \text{Conc.}_{\text{ácido}_i} \left(\text{mg}_{\text{ácido}_i} \cdot \text{L}^{-1} \right) \times \text{TOD} \left(\text{g}_{\text{CQO}} \cdot \text{g}_{\text{ácido}_i}^{-1} \right) \quad \text{Eq. 2.5}$$

A concentração de AOV's em mg de ácido acético por litro (mg Ac.L⁻¹) foi determinada a partir da seguinte fórmula:

$$\text{Conc.}_{\text{ácido}_i} \left(\text{mg}_{\text{Ac}} \cdot \text{L}^{-1} \right) = \frac{\text{Conc.}_{\text{ácido}_i} \left(\text{mg}_{\text{ácido}_i} \cdot \text{L}^{-1} \right) \times M_{\text{ácido}_{\text{acético}}} \left(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \right)}{M_{\text{ácido}_i} \left(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \right)} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Tabela 2.4 – Relação TOD para cada ácido.

Ácido Orgânico Volátil	Relação TOD [g CQO. g ácido _i ⁻¹]
Acético	1,067
Propiónico	1,514
Iso-butírico	1,818
n-butírico	1,818
Iso-valérico	2,039
n-valérico	2,039
n-capróico	2,207

A gama de deteção do cromatógrafo gás-líquido para medição do parâmetro de AOV's é de 100 mg.L⁻¹ a 5 000 mg.L⁻¹; para amostras cujos valores não se encontraram neste intervalo de deteção foi necessário proceder a uma diluição.

2.2.6 METANO

A quantidade de biogás produzido foi medida por um sistema de um deslocamento de água. O biogás é constituído por uma fração de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂).

A composição do biogás foi monitorizada por meio de um cromatógrafo gasoso (SRI, modelo 8610 C), equipado uma coluna de enchimento e um detetor de condutividade térmica (T = 100 ° C).

As condições operacionais do cromatógrafo para determinar a composição do biogás utilizado no decorrer da atividade experimental encontram-se na **Tabela 2.5**.

Tabela 2.5 - Condições operacionais do cromatógrafo gasoso para determinação da composição do biogás.

Parâmetro	Características
Gás de arraste	Hélio (Q=10 mL.min ⁻¹)
Temperatura	Forno (60-61 °C)
Software de Integração	Windows 2000, Peak Simple – COM1 (2004), versão 3.85
Volume de amostra	2 mL
Tempo de análise	5 min

O aparelho foi calibrado com três padrões gasosos de composição conhecida: um de 100% CO₂, outro de 100% CH₄, e o terceiro um padrão com uma mistura gasosa de 70% CH₄ e 30% CO₂.

Para proceder à análise deste parâmetro efetuou-se a determinação da percentagem de CH_4 e da percentagem de CO_2 da amostra de biogás. Posteriormente foi realizada a conversão da área do pico do cromatograma atendendo as equações que se seguem obtidas pela calibração do aparelho (Eq. 2.7 e Eq. 2.8).

$$\%CH_4 = 1,0151 \times \left(\frac{Área_{CH_4}}{Área_{total}} \right) \times 100\% \quad \text{Eq. 2.7)}$$

$$\%CO_2 = 0,9955 \times \left(\frac{Área_{CO_2}}{Área_{total}} \right) \times 100\% \quad \text{Eq. 2.8)}$$

Em que,

$Área_{CH_4}$: corresponde à área da componente de metano obtida para o tempo de retenção do CH_4 (m^2);

$Área_{CO_2}$: corresponde à área da componente de dióxido de carbono obtida para o tempo de retenção do CO_2 (m^2);

$Área_{total}$: refere-se à soma das áreas de CH_4 e CO_2 obtidas para os respetivos tempos de retenção (m^2).

2.2.7 AZOTO KJELDAHL

A determinação do Azoto Kjeldahl possibilita a medição do conteúdo proteico em compostos biológicos, bem como o azoto em compostos inorgânicos, sólidos ou líquidos. A quantificação do Azoto *Kjeldahl* Total (TKN) reflete o azoto amoniacal e azoto orgânico presente na amostra. Este método permite o doseamento do azoto trivalente negativo (denominado azoto orgânico) por digestão e do azoto amoniacal constituindo o azoto Kjeldahl total presente na amostra.

O método utilizado para a determinação do Azoto *Kjeldahl* consistiu no método titulométrico. O procedimento experimental foi executado segundo o protocolo 4500-Norg B Macro-*Kjeldahl* do *Standard Methods* (APHA, 1998).

Os reagentes empregados no método para determinação do Azoto de Kjeldahl foram: o ácido sulfúrico concentrado, a solução Alkali (solução padrão de NaOH 35-40%), a solução padrão de ácido sulfúrico, o ácido bórico 4% com indicador misto (verde de bromocresol e vermelho de metilo) e pastilhas de catalisador *Kjeltabs com selénio*.

O procedimento para determinação deste parâmetro iniciou-se com a etapa da digestão em que se procedeu à adição de uma pastilha *Kjeltabs* (catalisador) a cada um dos tubos de

digestão. Posteriormente colocou-se em cada tubo 10 mL de amostra analisada e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitando seguidamente com cuidado (na *hotte*). Após este processo procedeu-se à ligação da fonte de vácuo no máximo (aspiração de água) seguindo-se a digestão dos tubos à temperatura de 420°C durante 2 horas. Após decorrer a etapa da digestão aguardou-se o arrefecimento dos tubos dentro do digestor. Juntou-se a cada tubo 50 mL de água destilada. Mediu-se 25 mL de solução de ácido bórico com indicador misto para os *erlenmeyers* (frascos recetores) e 50 mL de solução *Alkali* para os tubos, procedendo-se seguidamente à destilação das amostras.

Na etapa da destilação começou-se por colocar o tubo de digestão e o respetivo *erlenmeyer* no destilador, ligar a válvula do vapor e proceder à destilação até ao momento em que o volume de líquido no *erlenmeyer* alcançou aproximadamente os 150 mL. A etapa seguinte foi a titulação em que se adicionou um magnete e titulou-se a solução do frasco recetor, com H₂SO₄ (0,04N) até se ter obtido uma cor lilás acinzentado. Registou-se o volume de ácido gasto na titulação.

A quantidade de azoto Kjeldahl foi determinada atendendo a Eq 2.9:

$$Azoto\ Kjeldahl\ (mg.L^{-1}) = \frac{[Mr(N)(g.mol^{-1}) \times (A - B)(mL) \times C_{H_2SO_4}(eq.L^{-1})] \times 1000}{V_{amostra}(mL)} \quad Eq\ 2.9)$$

Onde,

$Mr(N)$: massa molecular do azoto, que corresponde a 14,0067 g.mol⁻¹;

A : volume de H₂SO₄ gasto na titulação da amostra (mL);

B : volume de H₂SO₄ gasto na titulação do branco (mL);

$C_{H_2SO_4}$: concentração da solução de ácido sulfúrico, que corresponde a 0,04 N e equivale a eq.L⁻¹;

$V_{amostra}$: volume de amostra utilizado.

O valor limite de deteção do método é de 5 mg.L⁻¹.

2.2.8 FÓSFORO TOTAL

O fósforo pode existir em massas de água na forma dissolvida e particulada. Das formas particuladas fazem parte os compostos orgânicos e inorgânicos. O fósforo dissolvido é constituído maioritariamente por ortofosfato (PO₄³⁻) e por compostos orgânicos dissolvidos, tendo como origem as descargas de esgotos domésticos e os efluentes industriais. O fósforo total corresponde a todas estas formas de fósforo (EEA, 1999).

Com o intuito de caracterizar a quantidade de fósforo total contido na amostra de efluente aplicou-se o método colorimétrico do protocolo 4500-P C do *Standard Methods* (APHA, 1998).

Inicialmente começou-se por lavar todo o material a ser utilizado no procedimento com uma solução de ácido clorídrico (HCl) (30%, V/V) sendo, posteriormente passado várias vezes por água destilada.

Os reagentes utilizados para a determinação do fósforo total foram: solução *stock* de fósforo, ácido sulfúrico concentrado (5N), ácido nítrico concentrado, solução indicadora de fenoftaleína; solução de tartarato de antimónio e potássio, solução de molibdato de amónia, ácido ascórbico e solução de hidróxido de sódio (1N).

Inicialmente começou-se por preparar as soluções padrão de fósforo a partir da diluição da solução *stock* de fósforo tendo em conta a **Tabela 2.6**.

Posteriormente pipetou-se 50 mL amostra/padrão homogeneizada(o) para um *erlenmeyer* de 100 mL e adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico concentrado e 5 mL de ácido nítrico concentrado. Colocou-se a digerir em banho de areia a uma temperatura de 150°C até se ter obtido um volume final de solução de aproximadamente 1 mL. Após decorrer a digestão deixou-se arrefecer a amostra/ padrão à temperatura ambiente e adicionou-se 20 mL de água destilada, uma gota de solução aquosa de fenoftaleína e neutralizou-se a amostra/padrão utilizando a solução de NaOH. Diluiu-se cada uma das amostras em balões de diluição de 100 mL e retirou-se 50 mL desse volume para um *erlenmeyer*.

Seguiu-se a preparação da solução utilizada no método colorimétrico, misturando cada um dos reagentes num balão de diluição de 100 mL, na ordem e quantidade indicadas, agitando ligeiramente após a adição de cada um, tendo em conta que a mistura é estável apenas durante 4 horas. Adicionou-se 8,0 mL de mistura de reagentes e agitou-se cuidadosamente. Após 10 minutos, efetuou-se as leituras das amostras/padrões num espectrofotómetro Camspec, M501 Single Beam Scanning, UV-Visible a 880 nm usando como branco a solução de 0,0 mg P.L⁻¹.

Tabela 2.6 - Concentrações padrão da solução *stock* de fósforo e respetivo volume.

Concentração padrão [mg.L ⁻¹]	Volume da solução padrão [mL/50 mL]
0,00	0,00
0,20	2,00
0,40	4,00
0,60	6,00
0,80	8,00
1,00	10,00

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

2.3.1 ENSAIOS COM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE MOBILIÁRIO DE MADEIRA

Nos ensaios com efluente de indústria de mobiliário de madeira, a alimentação foi preparada a partir de um efluente de cabine de pintura proveniente de uma empresa localizada em Oliveira do Bairro, na zona industrial de Vila Verde. Esta empresa produz diversos produtos relacionados com a transformação de madeiras e derivados, tais como móveis de cozinha, móveis e peças à medida, transformação e aplicação de madeiras e derivados de carpintaria em geral e o fabrico de portas para revenda.

O efluente utilizado da cabine de pintura e envernizamento foi recolhido em três instantes distintos do processo de produção, tendo-se procedido à homogeneização das amostras recolhidas antes de efetuar a sua colheita.

As características do EIMM recolhido na empresa apresentam-se na **Tabela 2.7**.

Tabela 2.7 - Composição do EIMM proveniente da empresa utilizado para a alimentação dos reatores.

Parâmetro	Concentração
SST [g SST.L ⁻¹]	0,57 (0,03)
SSV [g SSV.L ⁻¹]	0,53 (0,06)
CQO _T [g CQO _T .L ⁻¹]	2,30 (0,10)
CQO _S [g CQO _S .L ⁻¹]	1,06 (0,03)

(), desvios-padrão

De acordo com a carga pretendida, procedeu-se à diluição do EIMM, completando com nutrientes e alcalinidade adequados (a quantidade de alcalinidade e nutrientes utilizados podem ser consultados no **Anexo III** e **Anexo IV**, respetivamente). É de salientar que a solução de alcalinidade foi acrescentada em quantidade suficiente para manter o pH no intervalo da gama adequada à atividade dos microrganismos metanogénicos (de 6,4 a 7,5) (Kugelman e Chin, 1971).

2.3.2 ENSAIOS COM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

Nos ensaios com EIL a alimentação foi simulada de forma a obter um efluente semelhante ao produzido por uma indústria de laticínios. De acordo com a carga pretendida, o caudal aplicado e o tempo de alimentação pretendidos, procedeu-se à diluição do leite meio gordo em água da rede, completado com nutrientes e alcalinidade adequados (a quantidade de alcalinidade e nutrientes utilizados podem ser consultados no **Anexo III** e **Anexo IV**, respetivamente).

As boas condições de homogeneidade da alimentação foram mantidas devido à utilização de agitadores.

As características do leite meio gordo e das natas utilizados para a preparação da alimentação encontram-se na tabela **Tabela 2.8**.

Tal como no caso do EIMM a solução de alcalinidade foi acrescentada em quantidade suficiente para manter o pH no intervalo da gama adequada à atividade dos microrganismos metanogénicos (de 6,4 a 7,5) (Kugelman e Chin, 1971).

Tabela 2.8 - Composição do leite meio gordo e das natas utilizados para a alimentação dos reatores.

Parâmetro	Concentração
Leite	
Lípidos [g/100 mL]	1,6
Proteínas [g/100 mL]	3,1
Hidratos de Carbono (dos quais açúcares) [g/100 mL]	4,8
CQO _T [g CQO _t .L ⁻¹]	194,00 (2,83)
Natas	
Lípidos [g/100 mL]	35,0
Proteínas [g/100 mL]	2,0
Hidratos de Carbono (dos quais açúcares) [g/100 mL]	3,0
CQO _T [g CQO _t .L ⁻¹]	757,72 (101,13)
(), desvios-padrão	

2.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Tanto no tratamento do EIMM bem como do EIL, a biomassa (lamas biológicas) introduzida nos reatores UASB proveio de um digestor anaeróbio da estação de águas residuais dos municípios de Aveiro, nomeada por SIMRIA (Saneamento Integrado dos Municípios da Ria de Aveiro).

Após o procedimento de recolha da biomassa procedeu-se à sua lavagem com água, de forma a remover o máximo possível de carga orgânica contida nas lamas. Este processo contribuiu para que as lamas sedimentassem (durante 24 h, aproximadamente) por ação da gravidade, seguindo-se a sua decantação, sendo o produto resultante da compactação a parte a

inocular. Imediatamente antes de proceder à quantificação da biomassa, esta foi devidamente homogeneizada.

No final de cada ensaio recolheram-se amostras de biomassa do interior dos reatores para monitorização da composição da biomassa microbiana. Com esta análise pretendeu-se determinar as principais bactérias do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae*. No entanto, apenas foi possível proceder à análise dos resultados relativos ao EIL por motivos de atrasos na análise laboratorial destas amostras, não tendo sido fornecidas atempadamente.

2.4.1 ENSAIOS COM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE MOBILIÁRIO DE MADEIRA

No estudo da biodegradação anaeróbia do efluente da indústria de mobiliário de madeira foram utilizados diferentes tipos de biomassa em cada ensaio.

No início de cada ensaio foi introduzida em cada reator a biomassa lavada e previamente caracterizada, proveniente da SIMRIA. No final de cada ensaio extraiu-se a biomassa contida em cada reator. As características dos parâmetros de CQO solúvel, SST, SSV, pH e volume de lamas aplicadas a cada ensaio e a cada reator encontram-se na **Tabela 2.9**.

Tabela 2.9 - Caracterização das lamas anaeróbias (biomassa) colocadas em cada reator do EIMM (ensaio 1 e 2).

Ensaio	1			2		
Reator	R1	R2	R3	R4	R5	R6
CQO solúvel [g CQO _s .L ⁻¹]	0,422	0,422	0,422	0,192	0,192	0,192
SST [g.L ⁻¹]	13,68	13,68	13,68	10,02	10,02	10,02
SSV [g.L ⁻¹]	10,18	10,18	10,18	7,05	7,05	7,05
Volume biomassa aplicado [L]	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
pH	7,37	7,37	7,37	7,43	7,43	7,43

2.4.2 ENSAIOS COM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

No estudo da biodegradação anaeróbia do efluente da indústria de laticínios também foram utilizados diferentes tipos de biomassa em cada ensaio.

No primeiro ensaio foi introduzida em cada reator a biomassa lavada e previamente caracterizada, proveniente da SIMRIA. No segundo ensaio, e com o intuito de reduzir problemas associados à flutuação de biomassa no topo dos reatores, extraiu-se a biomassa inoculada e antecipadamente adaptada de cada reator (durante o primeiro ensaio). Posteriormente introduziu-

se em cada reator 21 % desta biomassa adaptada (pertencente ao mesmo) e 79 % de biomassa não adaptada proveniente da ETAR da SIMRIA¹.

As características dos parâmetros de CQO solúvel, SST, SSV, pH e volume de lamas aplicadas a cada ensaio e a cada reator no ensaio 1 e 2 encontram-se na **Tabela 2.10** e **Tabela 2.11**, respetivamente.

Tabela 2.10 - Caracterização das lamas anaeróbias (biomassa) colocadas em cada reator do EIL (ensaio 1).

Reator	R1	R2	R3
CQO solúvel [g CQO _s .L ⁻¹]	0,150	0,150	0,150
SST [g.L ⁻¹]	8,66	8,66	8,66
SSV [g.L ⁻¹]	5,00	5,00	5,00
Volume biomassa aplicado [L]	1,351	1,351	1,351
pH	7,42	7,42	7,42

Tabela 2.11 - Caracterização das lamas anaeróbias (biomassa) colocadas em cada reator do EIL (ensaio 2).

Reator	R4	R5	R6
CQO solúvel [g CQO _s .L ⁻¹]	0,805	1,175	0,670
SST [g.L ⁻¹]	9,29	8,92	7,11
SSV [g.L ⁻¹]	5,66	5,46	4,26
Volume lamas anaeróbias não adaptadas aplicadas [L]	1,311	1,311	1,311
Volume lamas anaeróbias adaptadas aplicadas [L]	0,531	0,550	0,226
pH	7,39	7,39	7,39

2.4.2.1 MÉTODO *FISH*

O método *Fluorescence In Situ Hybridization (FISH)* é um método molecular para identificar e quantificar organismos específicos *in situ*. Esta técnica inclui quatro etapas (A, B, C e D) que estão representadas esquematicamente na **Figura 2.2**, sendo elas:

A – amostragem e fixação imediata em formaldeído para preservar a integridade das células, especialmente os ribossomas;

B – hibridação com uma sonda específica, marcado com um corante fluorescente, na sua extremidade 5', e combinado com uma sequência do rRNA 16S;

¹ A % de biomassa adaptada e não adaptada foi determinada tendo em conta a relação de concentração de SSV da biomassa adaptada e a concentração de SSV da biomassa não adaptada.

C – contracoloração com um marcador universal (DAPI, que se liga não especificamente, a moléculas de ADN), ou outra sonda mais geral, marcado com um diferente corante fluorescente;

D – visualização por meio de microscopia de fluorescência (Sanz e Köchling, 2007).

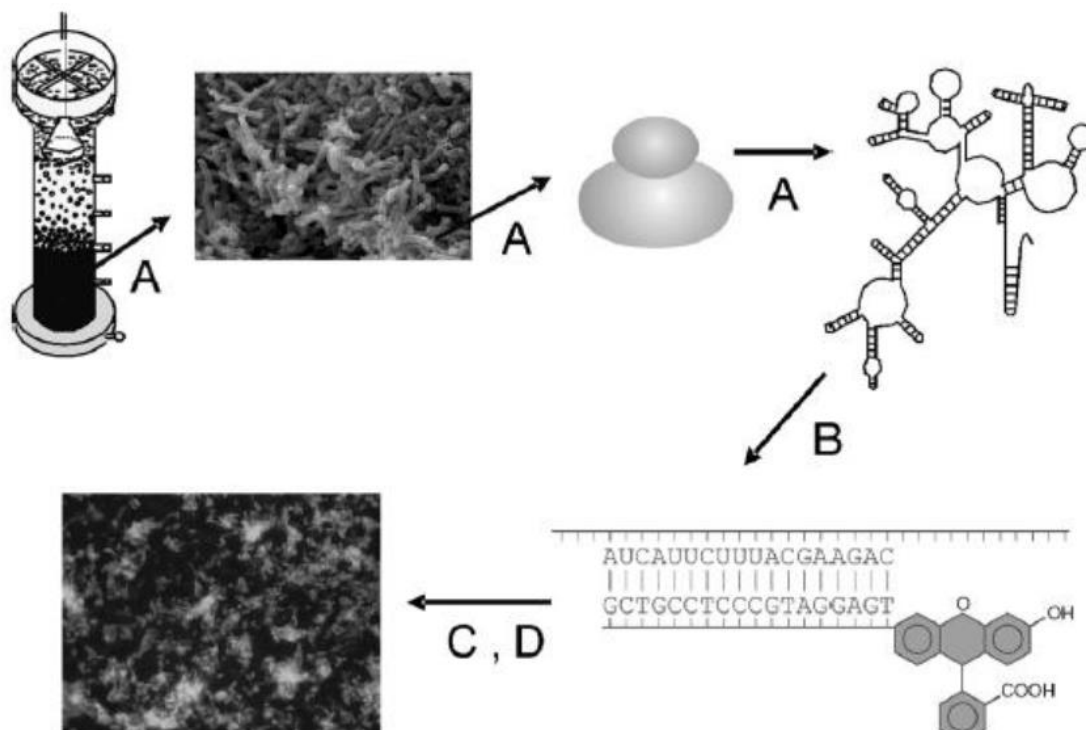


Figura 2.2 - Representação esquemática do processo de hibridação *in situ* (adaptado Sanz e Köchling, 2007).

As sequências curtas de DNA (16-20 nucleótidos) marcadas com um corante fluorescente reconhecem as sequências de 16S rRNA nas células fixas e hibridam com elas *in situ* (DNA-RNA correspondente). Os microrganismos podem ser identificados, localizados e quantificados com hibridação em quase todos os ecossistemas. A especificidade da sonda permite a detecção ou identificação taxonômica em qualquer nível desejado, a partir do Domínio até uma resolução adequada para a diferenciação entre espécies individuais (Sanz e Köchling, 2007).

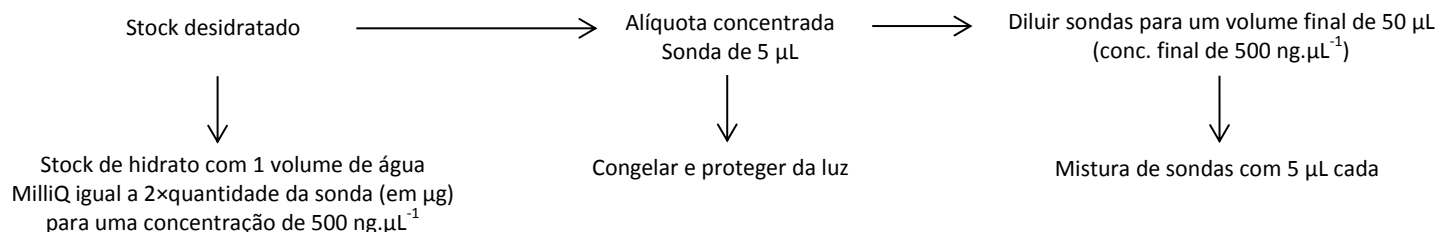
Tal como os outros métodos, o método *FISH* apresenta algumas vantagens e desvantagens. Das vantagens Sanz e Köchling (2007) salientam: 1) o seu uso fácil e rápido caso as sondas necessárias se encontrem disponíveis; 2) visualização direta da não-cultura de microrganismos; 3) quantificação de grupos microbianos específicos; 4) detecção diferencial ou preferencial por microrganismos ativos. Entre as desvantagens Sanz e Köchling (2007) destacam: 1) necessidade de conhecimento *a priori* do ecossistema em estudo e dos microrganismos mais suscetíveis de serem detetados; 2) necessidade de conhecimento da sua sequência de rRNA para detetar um microrganismo em particular.

A aplicação do método de *FISH* às amostras de biomassa recolhidas foi realizada no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa. Logo após a recolha das amostras estas foram preservadas no congelador a $T=-20^{\circ}\text{C}$.

Na aplicação do método *FISH* seguiu-se o procedimento descrito por Amann (1990) e Amann *et al.* (1995).

A primeira etapa do método *FISH* consistiu na fixação da amostra tendo-se adicionado 3 volumes de PFA para 1 volume de amostra (e.g.: 1,5 mL PFA: 0,5 mL amostra). Posteriormente reservou-se a amostra a 4°C durante 1 a 3 horas. Centrifugou-se a amostra a 10.000 rpm durante 3 minutos, lavou-se as células do pellet com 1 mL de PBS 1x, e voltou-se a centrifugar e a repetir a lavagem. Resuspendeu-se as células com 0,5 mL de PBS 1x e adicionou-se um volume (e.g.: 0,5 mL) de etanol puro a -20°C . Seguidamente preservou-se a amostra a -20°C .

Na aplicação das sondas seguiu-se as seguintes etapas:



A etapa da hibridização consistiu na aplicação de um volume de células fixas numa lâmina de vidro de 3 a 30 μL ; seguiu-se a secagem ao ar livre (ou no forno a 46°C) e a desidratação em séries de etanol (3 min em cada uma): 50%, 80% e 98% de etanol. Após este procedimento, as suspensões de células desidratadas nas lâminas foram armazenadas num local seco, ao escuro e a -20°C .

2.5 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DOS REATORES

2.5.1 ENSAIOS COM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE MOBILIÁRIO DE MADEIRA

Numa fase inicial deste caso de estudo procedeu-se ao tratamento de um efluente proveniente de uma cabine de pintura de envernizamento através do processo de digestão anaeróbia em três reatores UASB, operados com diferentes condições. Nestes reatores aplicou-se o modo de operação descontínuo com recirculação total do efluente.

O efluente proveniente da indústria de mobiliário de madeira utilizado neste trabalho adquiria uma concentração inicial de $2,30\text{ g CQO}_t\cdot\text{L}^{-1}$.

No primeiro ensaio e tendo como objetivo a otimização da carga ótima, testou-se o desempenho de cada um dos reatores com diferentes cargas aplicadas, nomeadamente a carga real do efluente ($2,300 \text{ g CQO } t.L^{-1}$), com uma composição de 1:1,0 (EIMM: Efluente alimentado) no reator R1; a carga de $1,150 \text{ g CQO } t.L^{-1}$, com uma composição de 1:2,0 (EIMM: Efluente alimentado) no reator R2 e a carga de $0,671 \text{ g CQO } t.L^{-1}$ com uma composição de 1:3,4 (EIMM: Efluente alimentado) no reator R3.

Num ensaio posterior, e tendo em consideração a carga ótima aplicada ao primeiro ensaio, testou-se a velocidade ascensional ótima conducente do melhor desempenho dos reatores UASB na biodegradação anaeróbia do EIMM. A **Tabela 2.12** revela as condições de funcionamento aplicadas aos diferentes ensaios do estudo do efluente da indústria de madeira.

Durante a atividade experimental (primeiro e segundo ensaio) os três reatores foram operados à temperatura mesofílica ($35 \pm 1^\circ \text{C}$). O tempo de retenção hidráulico foi constante e correspondente a 12 h.

Tabela 2.12 - Condições de funcionamento dos diferentes ensaios do EIMM.

Ensaio	Reator	TRH [h]	Caudal [$L.h^{-1}$]	Velocidade ascensional [$m.h^{-1}$]	Temperatura [$^\circ \text{C}$]	CQO alim [$g \text{ CQO } t.L^{-1}$]	Período de amostragem [d]
1	R1	12,0	0,50	0,072	35	2,300	14
	R2	12,0	0,50	0,072	35	1,150	14
	R3	12,0	0,50	0,072	35	0,671	14
2	R4	24,0	0,25	0,036	35	0,671	12
	R5	8,0	0,75	0,108	35	0,671	12
	R6	4,8	1,25	0,179	35	0,671	12

2.5.2 ENSAIOS COM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

Uma segunda componente do trabalho experimental do presente caso de estudo baseou-se no estudo da biodegradação anaeróbia de EIL através do processo de digestão anaeróbia. Este estudo consistiu na comparação o desempenho de três reatores UASB em cada ensaio, quando sujeitos a diferentes modos de operação. Como tal procedeu-se à execução de dois ensaios com diferentes cargas aplicadas a cada um, iniciando a alimentação dos reatores com uma carga de $5,0 \text{ g de CQO } .L^{-1} .d^{-1}$ seguindo-se no segundo ensaio a carga de $8,5 \text{ g de CQO } .L^{-1} .d^{-1}$.

Em cada um dos ensaios o primeiro e segundo reatores foram operados com o modo de operação intermitente e com a aplicação da carga constante ao longo de cada ensaio, distinguindo-se entre eles o fato de o primeiro reator ter sido submetido a choques de gordura (natas) derivado do aumento do teor de gordura para o dobro face à concentração de gordura

inicial (no momento anterior ao choque de gordura) durante o ensaio, isto é aumentou-se 50% a concentração de lípidos da alimentação.

O terceiro reator foi executado com o modo de operação contínuo com a aplicação de carga constante ao longo dos ensaios sendo a base de comparação dos restantes reatores.

O ciclo de operação intermitente aplicado aos reatores 1 e 2 consistiu em dois períodos de aproximadamente 48 horas cada, o período de alimentação seguido do período de repouso (ou período de estabilização) correspondente à recirculação do efluente tratado produzido e recolhido durante o período da alimentação do mesmo reator. Desta forma, cada ciclo (período de repouso + período de alimentação) correspondeu a aproximadamente a 96 h.

Durante a atividade experimental os três reatores foram operados à temperatura mesofílica (35 ± 1 ° C). O tempo de retenção hidráulico e a velocidade ascensional aplicados aos três reatores foi constante e correspondente a 12 h e $0,072 \text{ m.h}^{-1}$, respetivamente.

Na **Tabela 2.13** é possível averiguar as condições de funcionamento aplicadas aos diferentes ensaios no tratamento do efluente da indústria de laticínios. As condições operacionais específicas empregadas a cada reator e a cada ensaio no estudo deste tipo de efluente poderão ser consultadas na **Tabela 2.14**.

As tabelas **Tabela 2.15** e **Tabela 2.16** relatam os períodos (alimentação e repouso) de cada ensaio aplicados a cada reator, bem como os períodos submetidos ao choque de gorduras e a ocorrência de falha de energia.

Tabela 2.13 - Condições de funcionamento dos diferentes ensaios do EIL.

Ensaio	Reator	TRH [h]	Caudal [L.h ⁻¹]	Velocidade ascensional [m.h ⁻¹]	Temperatura [° C]	Carga global [g CQO _t .L ⁻¹ .d ⁻¹]	CQO alim [g CQO _t .L ⁻¹]	Carga média [g CQO _t .L ⁻¹ .d ⁻¹] ²	Carga nos períodos de alimentação [g CQO _t .L ⁻¹ .d ⁻¹]	Período de amostragem [d]
1	R1	12	0,5	0,072	35	5,0	2,50	5,0	10,0	40
	R2	12	0,5	0,072	35	5,0	2,50	5,0	10,0	40
	R3	12	0,5	0,072	35	5,0	2,50	5,0	-	40
2	R4	12	0,5	0,072	35	8,5	4,25	8,5	17,0	24
	R5	12	0,5	0,072	35	8,5	4,25	8,5	17,0	24
	R6	12	0,5	0,072	35	8,5	4,25	8,5	-	24

Tabela 2.14 - Condições operacionais específicas para cada reator do EIL.

Ensaio	1			2		
Reator	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Tempo alimentação /h	48/96	48/96	96/96	48/96	48/96	96/96
Tempo repouso /h	48/96	48/96	96/96	48/96	48/96	96/96
Horas por ciclo	96	96	96	96	96	96
Ciclos por reator	8	8	8	5	5	5
Dias por ensaio	40	40	40	24	24	24

² Cargas nos valores nominais.





Tabela 2.15 - Cronograma da alimentação do ensaio 1 para cada reator do EIL.

Ciclo	1º ciclo					2º Ciclo				3º ciclo						4º ciclo					5º Ciclo					6º Ciclo					7º Ciclo				8º Ciclo					
Dias	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Reator																																								
R1																																								
R2																																								
R3																																								

Tabela 2.16 - Cronograma da alimentação do ensaio 2 para cada reator do EIL.

Ciclo	1º ciclo				2º ciclo					3º ciclo					4º ciclo				5º ciclo					
Dias	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Reator																								
R4																								
R5																								
R6																								

Legenda:

-  = período de alimentação (24 h) com TRH de 12 h
-  = período de repouso (24 h)
-  = falha de energia
-  = aplicação do choque de gordura

2.6 CÁLCULOS EFETUADOS NO TRATAMENTO DE DADOS

2.6.1 VELOCIDADE ASCENSIONAL

A velocidade ascensional aplicada a cada reator foi calculada a partir da Eq. 2.10.

$$V_a \left(m.h^{-1} \right) = \frac{Q \left(L.h^{-1} \right)}{\text{Área}_{\text{leito}_{UASB}} \left(cm^2 \right)} \times 10 \quad \text{Eq. 2.10)}$$

Em que,

Q : caudal aplicado ($L.h^{-1}$);

$\text{Área}_{\text{leito}_{UASB}}$: área da seção cruzada do leito do reator UASB e correspondente a $69,8 \text{ cm}^2$.

2.6.2 CQO_{TOTAL} DA ALIMENTAÇÃO

A Carência Química de Oxigênio total da alimentação é dada pela seguinte equação:

$$CQO_{\text{alimentação}} \left(gCQO_{\text{total}} \cdot L^{-1} \right) = \frac{Bv \left(gCQO_{\text{total}} \cdot L^{-1} \cdot d^{-1} \right) \times V_{\text{reator}} (L)}{Q_{\text{alimentação}} \left(L.h^{-1} \right) \times 24 \left(h.d^{-1} \right)} \quad \text{Eq. 2.11)}$$

É de notar que no caso dos ensaios com EIL, a Bv aplicada aos reatores intermitentes correspondeu ao dobro da aplicada no reator contínuo, tendo em conta os dias de alimentação e repouso durante o ensaio completo, de modo a que num período de 96 h, a massa total CQO admitida a cada reator fosse a mesma.

O volume utilizado durante a alimentação é dado pela relação entre o caudal aplicado, o tempo de alimentação e o volume de proteção (Eq. 2.12).

$$V_{\text{alimentação}} (L) = Q \left(L.h^{-1} \right) \times \Delta \text{tempo}_{\text{alimentação}} (h) + V_{\text{proteção}} (L) \quad \text{Eq. 2.12)}$$

2.6.3 CQO REMOVIDA

A massa de CQO removida reflete a diferença da massa total da CQO da alimentação e a massa de CQO remanescente do efluente tratado (CQO_s). Assim, a massa total da CQO da alimentação é dada pela equação que se segue:

$$m_{total, CQO_{alimentação}}(g) = Q_{médio} (L.h^{-1}) \times CQO_{total, alimentação} (g.L^{-1}) \times \Delta t_{alimentação} (h) \quad \text{Eq. 2.13}$$

É de notar que no caso dos ensaios com EIL a CQO da alimentação dos reatores foi determinada efetuando a média da CQO de alimentação durante cada ciclo, sendo que, nos reatores intermitentes a $\Delta t_{alimentação}$ corresponde a aproximadamente 48 h. No reator contínuo foi de aproximadamente 96 h, dependendo do ciclo.

A massa total da CQO remanescente do efluente tratado é dada pela expressão:

$$m_{total, CQO_{remanescente}}(g) = Q_{médio} (L.h^{-1}) \times CQO_{solúvel, efluente_tratado} (g.L^{-1}) \times \Delta t_{alimentação} (h) \quad \text{Eq. 2.14}$$

No caso dos ensaios com EIL, o CQO solúvel do efluente tratado correspondeu ao CQO medido durante os períodos de alimentação.

Desta forma a massa de CQO removida é dada pela expressão:

$$m_{CQO_{removida}}(g) = m_{total, CQO_{alimentação}}(g) - m_{total, CQO_{remanescente}}(g) \quad \text{Eq. 2.15}$$

Por outro lado, a eficiência de remoção da CQO é dada pela equação:

$$Eficiência_{CQO_{removida}}(g) = \left(\frac{m_{CQO_{removida}}(g)}{m_{total, CQO_{alimentação}}(g)} \right) \times 100\% \quad \text{Eq. 2.16}$$

2.6.4 EFICIÊNCIA DE METANIZAÇÃO

Para determinação da eficiência de metanização foi necessário inicialmente converter o volume de metano (CH₄) produzido por moles por aplicação da equação da Lei dos Gases Perfeitos:

$$P.V = n.R.T \quad \text{Eq. 2.17)}$$

Onde,

P= Pressão (atm);

V=Volume (L);

n= número de moles do gás (moles);

R= Constante Universal dos Gases Perfeitos (0,082057 L.atm.K⁻¹.mol⁻¹);

T=Temperatura (K).

Assim, e sabendo que a temperatura ambiente permaneceu constante e correspondente a 20 ° C, por aplicação da equação anterior:

$$n_{CH_4} = \frac{1(atm)}{0,082057 \left(L.atm.K^{-1}.mol^{-1} \right) \times (20 + 273)(K)} = 0,0416 mol_{CH_4}.L^{-1} \quad \text{Eq. 2.18)}$$

Atendendo a estequiometria da seguinte equação:



Sabe-se que para cada mol de metano (CH₄) são necessárias 2 mol de oxigénio (O₂), portanto a massa é dada por 2 (mol O₂.mol CH₄⁻¹)×[2×M O₂ (g.mol⁻¹)]=2×2×16=64 g O₂.mol CH₄⁻¹. Desta forma e de acordo com a Reação 2.1) tem-se, 0,0416 (mol CH₄. L⁻¹)× (64 g O₂.mol CH₄⁻¹)= 2,662 g O₂.L CH₄⁻¹.

Assim, a massa da CQO convertida a metano é dada pela equação:

$$m_{CQO-CH_4} (g) = 2,662 \left(\frac{g_{O_2}}{L_{CH_4}} \right) \times V_{CH_4-produto-ciclo} (L) \quad \text{Eq. 2.19)}$$

A eficiência de metanização é dada pela expressão:

$$Eficiência_{metanização} (\%) = \left(\frac{m_{CQO-CH_4} (g)}{m_{CQO-removida} (g)} \right) \times 100\% \quad \text{Eq. 2.20)}$$

2.6.5 BIODEGRADABILIDADE

A biodegradabilidade foi calculada a partir da seguinte equação:

$$bio\ deg\ radabilidade(\%) = \left(\frac{\left(m_{CQO-CH_4}(g) \right)_{máximo}}{m_{CQO\ alimentação}(g)} \right) \times 100\% \quad \text{Eq. 2.21}$$

Nos ensaios com EIL a CQO removida, a eficiência de metanização bem como a taxa de biodegradabilidade foram determinadas por ciclo, de forma a poder proceder à comparação dos reatores intermitentes e do reator contínuo.

2.6.6 ENSAIOS COM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

2.6.6.1 PREPARAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO

O volume de leite a adicionar a cada alimentação foi determinado supondo a seguinte equação

$$C_{inicial} (g.L^{-1}) \times V_{inicial} (L) = C_{final} (g.L^{-1}) \times V_{final} (L) \quad \text{Eq. 2.22}$$

Assumindo que a concentração da CQO total da alimentação é obtida efetuando os cálculos da Eq. 2.11, que o volume final da alimentação é estimado atendendo o período de tempo em causa e que se pressupõe o conhecimento da CQO_{total} do leite meio-gordo puro, o volume de leite a adicionar à alimentação é dado pela Eq. 2.23.

$$V_{leite} (L) = \frac{[CQO_{alimentação} (g.CQO_{total}.L^{-1}) \times V_{alimentação} (L)]}{CQO_{leite} (g.CQO_{total}.L^{-1})} \quad \text{Eq. 2.23}$$

O volume de natas adicionadas no período de choque de gorduras foi determinada assumindo que:

$V_{alimentação}$: volume de alimentação do reator (L)

V_{LP} : volume leite meio-gordo puro adicionado à alimentação (L);

V_{NP} : volume natas puras adicionados à alimentação (L);

$CQO_{alimentação\ inicial}$: CQO da alimentação no momento anterior ao choque de gordura ($g\ CQO_t.L^{-1}$);

$CQO_{alimentação\ final}$: CQO da alimentação após período de choque ($g\ CQO_t.L^{-1}$);

C_{LP} : concentração da CQO total do leite meio-gordo puro ($g\ CQO_t.L^{-1}$);

C_{NP} : concentração da CQO total das natas puras ($g\ CQO_t.L^{-1}$);

$G_{inicial}$: Concentração de gordura inicial da alimentação no momento anterior ao choque de gorduras ($g\ lípidos.L^{-1}$);

G_{final} : Concentração de gordura da alimentação após período de choque de gordura (g lípidos.L⁻¹);

G_{LP} : concentração de gordura de leite meio-gordo puro (g lípidos.L⁻¹);

G_{NP} : concentração de gordura de natas puras (g lípidos.L⁻¹).

A quantidade de natas a adicionar ao reator submetido ao choque de gordura teve como condicionantes manter a quantidade da CQO da alimentação e duplicar a quantidade de gordura durante o período de choque com um aumento de 50% Eq. 2.24.

$$\begin{cases} CQO_{alimentação\ inicial} (gCQO_t.L^{-1}) = CQO_{alimentação\ final} (gCQO_t.L^{-1}) \\ G_{final} (g.L^{-1}) = 2 \times G_{inicial} (g.L^{-1}) \end{cases} \quad \text{Eq. 2.24}$$

Tendo o conhecimento da CQO $_{alimentação\ inicial}$ e aplicando a Eq. 2.22, tem-se:

$$CQO_{alimentação\ final} (gCQO_t.L^{-1}) = \left(\frac{V_{LP} \times C_{LP}}{V_{alimentação}} \right) + \left(\frac{V_{NP} \times C_{NP}}{V_{alimentação}} \right) \quad \text{Eq. 2.25}$$

$$G_{final} (g.L^{-1}) = \left(\frac{V_{LP} \times G_{LP}}{V_{alimentação}} \right) + \left(\frac{V_{NP} \times G_{NP}}{V_{alimentação}} \right) \quad \text{Eq. 2.26}$$

Assim e substituindo na Eq. 2.24, obtém-se o seguinte sistema:

$$\begin{cases} CQO_{alimentação\ inicial} = \left(\frac{V_{LP} \times C_{LP}}{V_{alimentação}} \right) + \left(\frac{V_{NP} \times C_{NP}}{V_{alimentação}} \right) \\ \left(\frac{V_{LP} \times G_{LP}}{V_{alimentação}} \right) + \left(\frac{V_{NP} \times G_{NP}}{V_{alimentação}} \right) = 2 \times G_{inicial} \end{cases} \quad \text{Eq. 2.27}$$

Desenvolvendo o sistema adquire-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{NP} = \frac{\left(2 \times G_{inicial} - C_{QO} \times V_{a \text{ lim entação inicial}} \cdot \frac{G_{LP}}{C_{LP}} \right) \times V_{a \text{ lim entação}}}{G_{NP} - \left(\frac{C_{NP}}{C_{LP}} \right) \times G_{LP}} \\ V_{LP} = \frac{\left(C_{QO} \times V_{a \text{ lim entação inicial}} \times V_{a \text{ lim entação}} - C_{NP} \times V_{NP} \right)}{C_{LP}} \end{array} \right. \quad \text{Eq. 2.28)}$$

Atendendo a Eq. 2.28 e as variáveis condicionantes, foi possível calcular o volume de natas puras e o volume de leite puro a adicionar à alimentação, no período de choque de gorduras.

2.6.6.2 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE BIOMASSA CONTIDA NOS REATORES

A quantidade de biomassa contida em cada reator UASB foi analisada no final do segundo ensaio do EIL. A determinação deste parâmetro foi determinada atendendo à concentração de SSV obtida em cada um dos locais de amostragem do reator e o volume correspondente ao mesmo ponto. Assumindo que se refere-se ao reator (4, 5 ou 6) a massa de SSV é dada por:

$$m_{SSV_final_R_x}(gSSV) = Conc_{SSV} (gSSV.L^{-1}) \times Volume(L) = \int_0^6 SSV(V) dV \quad \text{Eq. 2.29)}$$

Considerando a Eq. 2.29, e tendo o conhecimento da concentração de SSV e do volume em cada local de amostragem do reator UASB, é possível proceder à aproximação da função de cada uma das curvas para cada reator recorrendo à ferramenta do Excel (aproximação polinomial de ordem 3), **Figura 2.3**.

Desta aproximação polinomial, obteve-se as seguintes equações:

$$Conc. SVV_{R4} (g SSV.L^{-1}) = 0,0522(V^3) + 0,025(V^2) - 5,1022(V) + 20,867;$$

$$Conc. SVV_{R5} (g SSV.L^{-1}) = -0,117(V^3) + 1,395(V^2) - 5,3517(V) + 7,78;$$

$$Conc. SVV_{R6} (g SSV.L^{-1}) = -0,074(V^3) + 0,9233(V^2) - 3,6856(V) + 5,3333;$$

O integral de cada uma destas curvas dos reatores R4, R5 e R6 corresponde à área delimitada pelas mesmas que por sua vez concede o conhecimento da massa de SSV contida em cada um dos reatores (Eq. 2.29).

Efetuada o integral das equações obtidas tem-se:

$$m_{SVV_{final_R4}} (g \text{ SSV}) = \left[0,0131 (V^4) + 0,0083 (V^3) - 2,5511 (V^2) + 20,8670 (V) \right]_0^6 = 52,08$$

$$m_{SVV_{final_R5}} (g \text{ SSV}) = \left[-0,0293 (V^4) + 0,4650 (V^3) - 2,6759 (V^2) + 7,7800 (V) \right]_0^6 = 12,85$$

$$m_{SVV_{final_R6}} (g \text{ SSV}) = \left[-0,0186 (V^4) + 0,3078 (V^3) - 1,8428 (V^2) + 5,3333 (V) \right]_0^6 = 8,03$$

A massa de microrganismos que se desenvolveu em cada reator ($m_{SSV_desenvolvida_R_x(t=t_f)}$) durante o segundo ensaio do EIL foi determinada efetuando o balanço da massa de SSV inicial que foi introduzida no interior dos reatores a partir das lamas ($m_{SSV_inicial_R_x(t=t_0)}$), a massa de SSV obtida no final do ensaio experimental (determinada a partir da integração da respetiva curva) ($m_{SSV_final_R_x(t=t_f)}$), a massa de SSV que foi extraída pelo efluente tratado durante cada período ($m_{SSV_out_R_x(t=t_i)}$), bem como a biomassa que foi introduzida no interior do reator a partir da alimentação durante o respetivo período ($m_{SSV_in_R_x(t=t_i)}$) (Eq. 2.30).

$$m_{SSV_final_R_x(t=t_f)} = m_{SSV_inicial_R_x(t=t_0)} + \left[\sum_{t_0}^{t_f} (C_{SSV_in_R_x(t=t_i)} - C_{SSV_out_R_x(t=t_i)}) \cdot V_{alimentação_R_x(t=t_i)} \right] + m_{SSV_desenvolvida_R_x(t=t_f)} \quad \text{Eq. 2.30)}$$

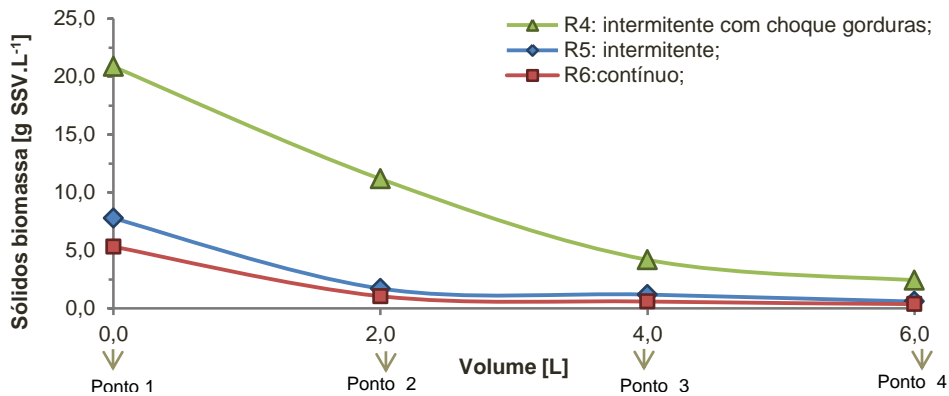


Figura 2.3 – Curvas representativas dos SSV da biomassa contidos em cada ponto dos locais de amostragem do R4, R5 e R6.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes à operação dos reatores UASB foram subdivididos de acordo com os ensaios de EIMM e de EIL. A apresentação destes resultados foi realizada na forma gráfica e na forma de tabelas – resumo que apresentam alguns parâmetros determinados no estudo efetuado. Ao longo da discussão dos resultados optou-se por comparar os resultados obtidos durante o primeiro e o segundo ensaio para cada um dos efluentes (EIMM e EIL).

A representação gráfica de alguns resultados pode ser consultada no **Anexo VI**.

3.1 ENSAIOS COM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE MOBILIÁRIO DE MADEIRA (EIMM)

Com o intuito de determinar as condições ótimas da biodegradação anaeróbia de EIMM em reatores UASB descontínuos, procedeu-se à realização de ensaios com a recirculação total do efluente tratado, variando os parâmetros operacionais: carga aplicada (ensaio 1) e velocidade ascensional (ensaio 2).

3.1.1 EFEITO DA CARGA ORGÂNICA

No primeiro ensaio investigou-se o efeito da carga orgânica no desempenho dos reatores. Foram operados três reatores (R1, R2 e R3) com a mesma velocidade ascensional ($0,072 \text{ m.h}^{-1}$) e a mesma temperatura (35°C) e diferentes cargas orgânicas (R1: $2,300 \text{ g CQO}_t.\text{L}^{-1}$; R2: $1,150 \text{ g CQO}_t.\text{L}^{-1}$ e R3: $0,671 \text{ g CQO}_t.\text{L}^{-1}$). As cargas testadas encontravam-se próximas da gama testada nos estudos de Santos *et al.* (2010) de $0,9$ a $1,2 \text{ g CQO}_t.\text{L}^{-1}$.

3.1.1.1 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO TOTAL ($\text{CQO}_{\text{TOTAL}}$) E SOLÚVEL ($\text{CQO}_{\text{SOLÚVEL}}$)

Na **Figura 3.1** apresenta-se a evolução da CQO total e solúvel para os reatores R1, R2 e R3 do primeiro ensaio com EIMM.

Os valores de CQO do efluente tratado obtidos no final do primeiro ensaio com EIMM foram de $0,06$ a $0,34 \text{ g CQO}_t.\text{L}^{-1}$ e de $0,05$ a $0,24 \text{ g CQO}_s.\text{L}^{-1}$. Estes valores encontram-se próximos dos valores de CQO obtidos nos estudos de Santos *et al.* (2010) de $0,30$ a $0,60 \text{ g CQO}_t.\text{L}^{-1}$ e de $0,25$ e $0,50 \text{ g CQO}_s.\text{L}^{-1}$.

Verifica-se que tanto a CQO total como a CQO solúvel nos três reatores foi removida gradualmente com o decorrer do ensaio. No geral, o perfil de CQO nos três reatores foi idêntico exceto para o reator R1 (cuja carga aplicada foi a mais elevada) que evidenciou um aumento de CQO total no sexto dia.

O reator submetido à aplicação da carga orgânica superior (R1 com 2,300 g CQO_t.L⁻¹) foi o que promoveu, nas primeiras 5 horas, uma maior remoção da CQO (com uma redução de 2,3 para 0,95 g CQO_T.L⁻¹), obtendo-se no final do ensaio valores próximos dos 0,3 gCQO.L⁻¹. No entanto, os reatores submetidos à aplicação de menores cargas orgânicas (R2 e R3, com 1,150 e 0,671 g CQO_t.L⁻¹, respetivamente) atingiram no final do ensaio valores da CQO total e solúvel próximos de 0,1 gCQO.L⁻¹.

A CQO removida ao longo do ensaio nos reatores R1, R2 e R3 foi de 1,96; 1,02 e 0,61 gCQO_T.L⁻¹ e 0,85; 0,44 e 0,27 g CQO_S.L⁻¹, respetivamente.

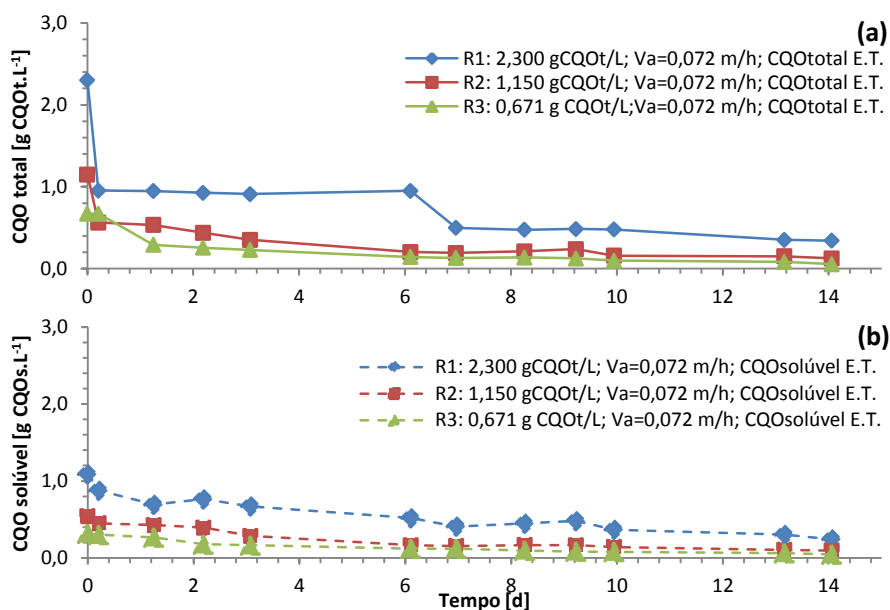


Figura 3.1 - Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) do efluente tratado na determinação da carga ótima do EIMM.

3.1.1.2 PH E ALCALINIDADE

A evolução do pH e da alcalinidade do efluente recirculado do primeiro ensaio com EIMM na operação dos reatores R1, R2 e R3 apresenta-se na **Figura 3.2**.

Verifica-se que nos três reatores o pH do efluente tratado foi próximo de 7,5 (variando entre 7,25 e 8,15 em R1; entre 7,50 e 7,58 em R2 e entre 7,15 e 7,54 em R3) encontrando-se na gama adequada para a produção de metano (pH entre 6,4 e 7,5) (Kugelman e Chin, 1971).

A alcalinidade dos reatores R1 e R2 sofreu uma queda gradual ao longo do ensaio, sendo de 0,90 para 0,55 g CaCO₃.L⁻¹ no R1, e uma redução de 0,75 para 0,60 g CaCO₃.L⁻¹ no R2. No reator R3 a alcalinidade permaneceu praticamente constante e próxima de 0,6 g CaCO₃.L⁻¹. Assim, constata-se que nos três reatores a alcalinidade se encontrava abaixo dos valores

recomendados por Grady *et al.* (1999) de 2,5 a 5,0 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para o bom desempenho dos reatores.

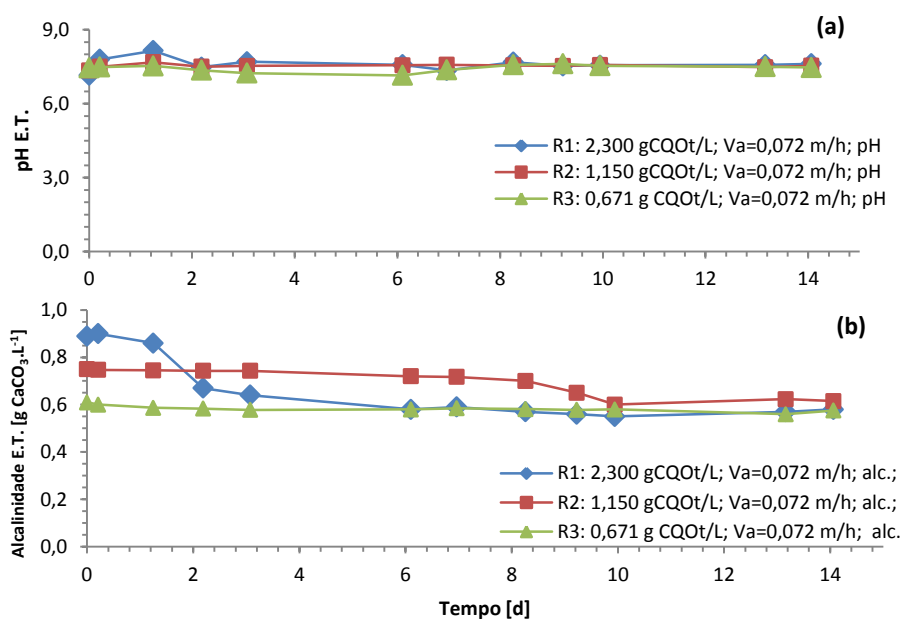


Figura 3.2 – Perfil da evolução do pH (a) e Alcalinidade (b) do efluente tratado na determinação da carga ótima do EIMM.

3.1.1.3 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

Na **Figura 3.3** apresenta-se a quantidade de carbono orgânico total presente nos reatores R1, R2 e R3 do primeiro ensaio com EIMM.

Verifica-se que, no geral, a quantidade de TOC diminui gradualmente ao longo do tempo, atingindo valores próximos de zero nos três reatores no final do ensaio.

Ao longo do ensaio, os reatores apresentaram concentrações médias de TOC do efluente tratado de 0,03 a 0,26 g $\text{CQOs}\cdot\text{L}^{-1}$ em R1; de 0,00 a 0,08 g $\text{CQOs}\cdot\text{L}^{-1}$ em R2 e de 0,00 a 0,07 g $\text{CQOs}\cdot\text{L}^{-1}$ em R3.

No geral, o reator R3 submetido à aplicação da menor carga (0,671 g $\text{CQO}_T\cdot\text{L}^{-1}$) obteve níveis inferiores de TOC.

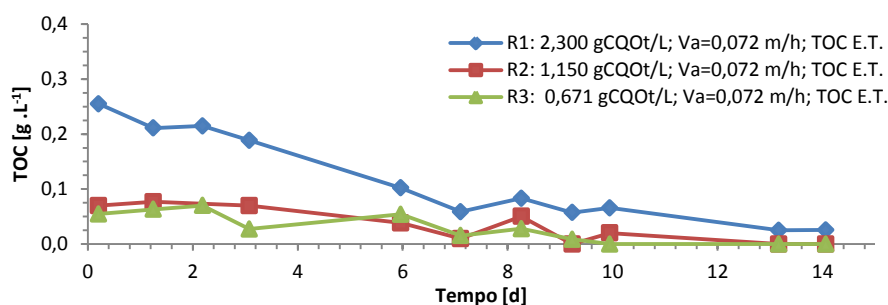


Figura 3.3 - Perfil da concentração de carbono orgânico total no efluente tratado na determinação da carga ótima do EIMM.

3.1.1.4 SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST) E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS (SSV)

Na **Figura 3.4** é possível observar o comportamento dos reatores R1, R2 e R3 em termos de sólidos suspensos totais e voláteis. Verifica-se que todos os reatores apresentaram variações destes parâmetros ao longo do ensaio. Os três reatores apresentaram um aumento de sólidos suspensos nos dias 2, 8 e 10. No entanto, estas variações foram mais notórias no reator cuja carga aplicada foi a mais elevada (R1) que apresentou maior quantidade de sólidos no efluente tratado, sofrendo um aumento considerável deste parâmetro entre o terceiro e o sexto dia (com um incremento de $0,16 \text{ g SST.L}^{-1}$ e $0,29 \text{ g SSV.L}^{-1}$).

Pela análise dos parâmetros de CQO total e SST do efluente recirculado do reator R1, pode-se constatar que do terceiro ao sexto dia ocorreu um aumento paralelo destes parâmetros, podendo tal facto encontrar-se associado ao esfacelamento dos agregados da biomassa levando ao aumento dos dois parâmetros.

No geral, os reatores R2 e R3 apresentam uma tendência para a diminuição gradual de sólidos suspensos voláteis no efluente recirculado. No início do ensaio os valores de sólidos suspensos do efluente recirculado dos reatores R1, R2 e R3 foram $0,22$; $0,23$ e $0,41 \text{ g SST.L}^{-1}$ e $0,15$; $0,11$ e $0,35 \text{ g SSV.L}^{-1}$. No final do ensaio os valores de sólidos suspensos do efluente recirculado dos reatores R1, R2 e R3 foram $0,11$; $0,09$ e $0,01 \text{ g SST.L}^{-1}$ e $0,11$; $0,08$ e $0,01 \text{ g SSV.L}^{-1}$, respetivamente.

Também é de referir que os três reatores apresentaram uma elevada relação de SSV/SST (de $0,33$ a $1,00$ no R1; de $0,21$ a $1,00$ no R2; e de $0,36$ a $1,00$ no R3), assim deduz-se que a maior quantidade dos sólidos contidos no efluente recirculado se deveu à matéria orgânica em suspensão possivelmente devido a fenómenos de “washout” da biomassa.

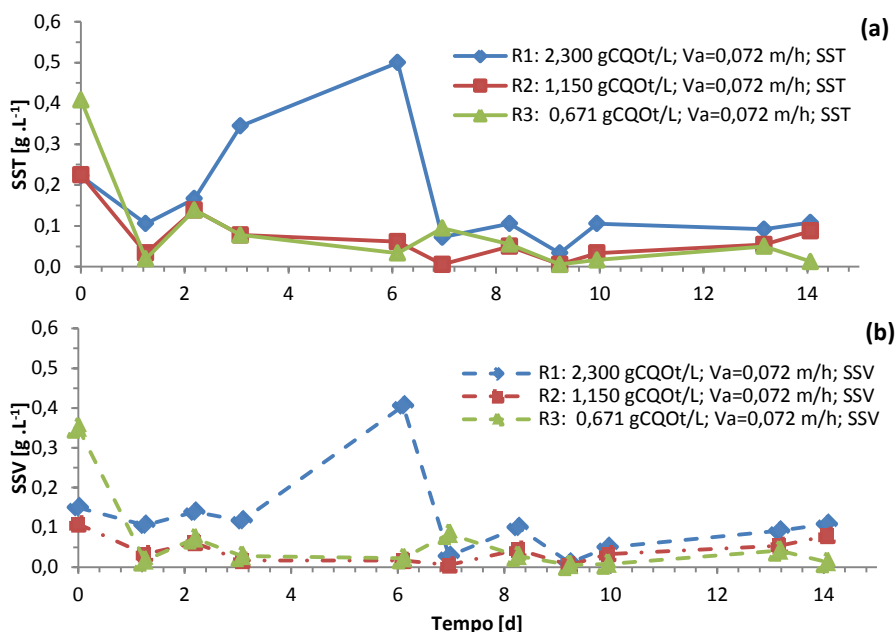


Figura 3.4 – Evolução da concentração de sólidos suspensos totais (SST) (a) e sólidos suspensos voláteis (SSV) (b) na determinação da carga ótima do EIMM.

3.1.1.5 ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (AOV)

A evolução da concentração de AOV's totais do primeiro ensaio com EIMM na operação dos reatores R1, R2 e R3 apresenta-se na **Figura 3.5**.

Constata-se que o perfil de AOV's indica uma tendência para uma remoção gradual de AOV's totais nos três reatores. No início do ensaio, os reatores R1, R2 e R3 apresentaram, em termos de AOV's, 0,36; 0,30 e 0,19 g CQO.L^{-1} , respetivamente. No final do ensaio os reatores R1, R2 e R3 apresentaram 0,11; 0,06 e 0,02 g CQO.L^{-1} , respetivamente.

Resumindo, os três reatores apresentaram uma redução progressiva de AOV's totais ao longo do tempo. No geral, os AOV's totais nos três reatores deveram-se à presença maioritária dos ácidos acético e propiónico. No final do ensaio a produção de AOV nos três reatores foi próxima de 0 g.L^{-1} pelo que, como seria de esperar pela reduzida variação de pH nos reatores R1, R2 e R3, não ocorreu acidificação.

A **Tabela 3.1** apresenta a concentração de AOV totais nos reatores R1, R2 e R3 no efluente tratado (como mg Ac.L^{-1}).

Pode-se constatar que nos três reatores do primeiro ensaio com o EIMM a concentração de AOV's totais foram inferiores ao limiar de toxicidade da concentração de AOV's totais nos sistemas anaeróbios de 3 000 mg Ac.L^{-1} (Malina e Pohland, 1992).

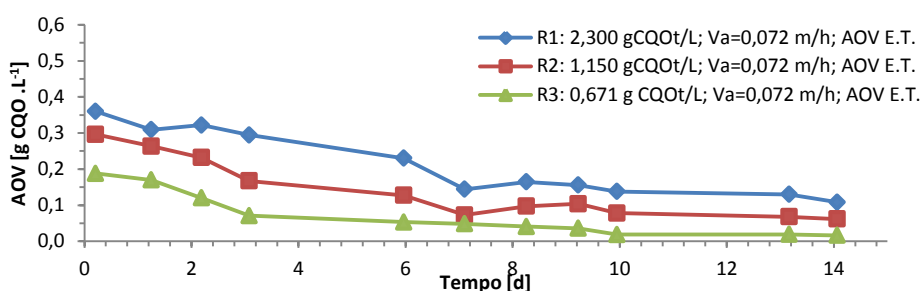


Figura 3.5 - Evolução da quantidade de AOV totais na determinação da carga ótima do EIMM.

Tabela 3.1 – Concentração de AOV totais no efluente tratado na determinação da carga ótima do EIMM (como mg Ac.L⁻¹).

Reator	Média [mg Ac.L ⁻¹]	Mínimo [mg Ac.L ⁻¹]	Máximo [mg Ac.L ⁻¹]
R1	158,03 (67,60)	83,35	259,38
R2	100,80 (54,49)	44,87	189,64
R3	51,263 (44,46)	13,20	138,24

(), desvios-padrão;

3.1.1.6 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA CQO E EFICIÊNCIA DE METANIZAÇÃO

3.1.1.6.1 Produção de metano, eficiência de remoção e eficiência de metanização

Na **Figura 3.6** encontra-se a evolução do volume cumulativo de metano, da eficiência da CQO removida e da eficiência de metanização dos reatores R1, R2 e R3 ao longo do primeiro ensaio com EIMM.

Pela análise do perfil do volume cumulativo de metano total produzido para os reatores R1, R2 e R3, constata-se que o reator R3, cuja carga aplicada correspondeu a 0,671 g CQO_t.L⁻¹ foi o que evidenciou a maior produção de metano ao longo do ensaio, alcançando os 5 046 mL. Os reatores submetidos a cargas mais elevadas (R2 e R1), nomeadamente 1,150 e 2,300 g CQO_t.L⁻¹ apenas atingiram os 4 201 e 3 955 mL de metano produzido, respetivamente.

Atendendo à percentagem de CQO removida, os três reatores atingiram eficiências próximas de 90 %, tendo sido máxima para o reator R2 cuja eficiência de remoção obtida foi de 91,7%. Estes valores encontram-se próximos dos observados nos estudos de Santos *et al.* (2010) (60-90 %).

Relativamente à eficiência de metanização constata-se que o reator cuja carga aplicada foi a mais reduzida (R3) foi o que obteve maior valor alcançando 65,2%, seguindo-se o R2 com 32,1% e o R1 com 15,5%. Desta forma, verifica-se que na aplicação da carga mais reduzida e

correspondente a $0,671 \text{ g CQO}_t\text{L}^{-1}$ alcança-se uma maior produção de metano e maior eficiência de metanização da CQO removida. Com a aplicação de outras cargas (de $1,150$ e $2,300 \text{ g CQO}_t\text{L}^{-1}$) verificam-se menores valores destes parâmetros. Este fato pode ser explicado pela maior concentração de compostos inibidores da metanogénese no reator submetido à maior carga. Por outro lado, e pelas reduzidas eficiências de metanização da CQO removida atingidas nos três reatores em geral, estas podem resultar de fenómenos de toxicidade do substrato (Santos *et al.*, 2010).

Comparando os resultados dos reatores R1, R2 e R3 constata-se que para a velocidade ascensional de $0,072 \text{ m.h}^{-1}$ e para a temperatura de 35°C , a carga orgânica que maximizou a produção de metano, a eficiência de remoção da CQO e a eficiência de metanização da CQO removida foi a mais reduzida e correspondente a $0,671 \text{ g CQO}_t\text{L}^{-1}$.

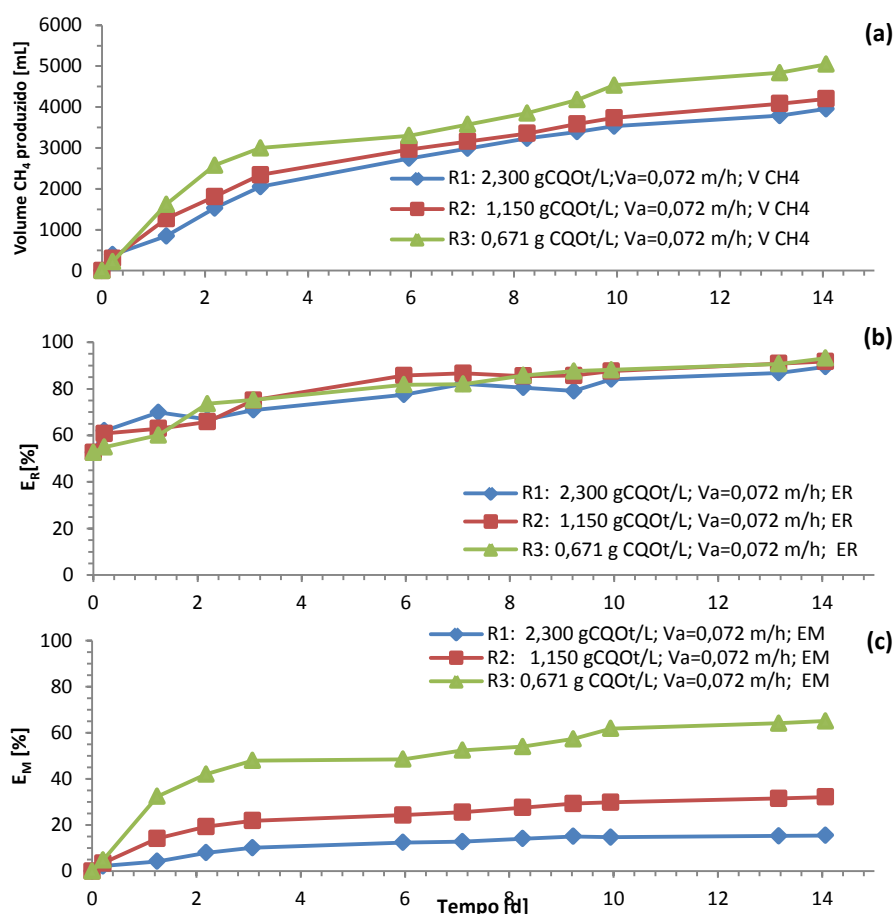


Figura 3.6 - Perfis de volume cumulativo de metano (a), da eficiência da CQO removida (E_R) (b) e da eficiência de metanização (E_M) (c) na determinação da carga ótima do EIMM.

3.1.2 EFEITO DA VELOCIDADE ASCENSIONAL

No segundo ensaio investigou-se o efeito da velocidade ascensional no desempenho dos reatores. Foram operados três reatores (R4, R5 e R6) com a mesma temperatura (35°C), com a carga ótima determinada no primeiro ensaio ($0,671 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1}$) e diferentes velocidades ascensionais (R4: $0,036 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$; R5: $0,108 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ e R6: $0,179 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$). As cargas testadas encontraram-se próximas da gama testada nos estudos de Santos *et al.* (2010) de $0,17 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$.

3.1.2.1 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO TOTAL ($\text{CQO}_{\text{TOTAL}}$) E SOLÚVEL ($\text{CQO}_{\text{SOLÚVEL}}$)

Na **Figura 3.7** apresenta-se a evolução da CQO total e solúvel para os reatores R4, R3, R5 e R6 do segundo ensaio com EIMM.

Verifica-se que o perfil de CQO nos quatro reatores foi idêntico tanto a CQO total como a CQO solúvel e à semelhança do primeiro ensaio, nos quatro reatores a matéria orgânica foi removida gradualmente ao longo do ensaio. No entanto, entre o sexto e o sétimo dia evidenciou-se um ligeiro aumento da CQO solúvel dos reatores R4, R5 e R6.

Inicialmente (durante o primeiro dia) o reator submetido à velocidade ascensional de $0,072 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ (R3) foi o que apresentou uma maior remoção de CQO. No final do ensaio os valores da CQO total e solúvel do efluente recirculado dos reatores R4, R3, R5 e R6 encontravam-se próximos de $0,1 \text{ gCQO} \cdot \text{L}^{-1}$.

A CQO removida nos reatores R4, R3, R5 e R6 foi de 0,55; 0,61; 0,56 e 0,60 $\text{gCQO}_T \cdot \text{L}^{-1}$ 0,25; 0,27; 0,25 e 0,30 $\text{g CQO}_S \cdot \text{L}^{-1}$, respetivamente.

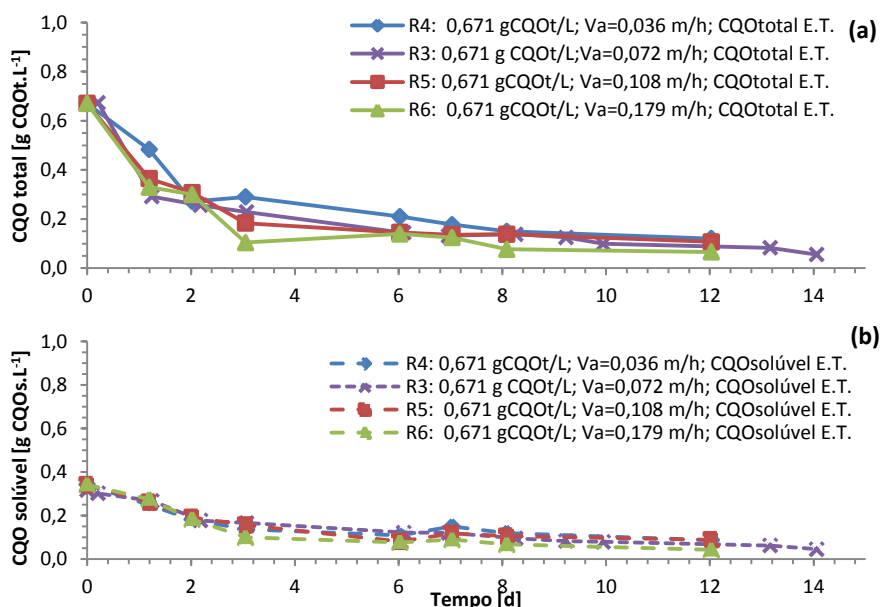


Figura 3.7 - Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) do efluente tratado na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.

3.1.2.2 PH E ALCALINIDADE

A evolução do pH e da alcalinidade do efluente recirculado do segundo ensaio com EIMM na operação dos reatores R4, R3, R5 e R6 apresenta-se na **Figura 3.8**.

Verifica-se que nos quatro reatores o pH do efluente tratado ao longo do ensaio atingiu valores próximos de 7,5 (variando entre 7,23 e 8,13 em R4; entre 7,15 e 7,54 em R3; entre 7,35 e 8,13 em R5; e entre 7,24 e 8,00 em R6), encontrando-se na gama adequada para a produção de metano (pH entre 6,4 e 7,5) (Kugelman e Chin, 1971).

A alcalinidade dos reatores R4 e R5 sofreu uma queda gradual ao longo do ensaio, sendo de 0,61 para 0,45 g $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no reator R4 e uma redução de 0,92 para 0,60 g $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no reator R5. Nos reatores R3 e R6 a alcalinidade permaneceu praticamente constante e próxima do valor de 0,59 g $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no R3 e de 0,61 g $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no R6. Desta forma, e à semelhança do que se evidenciou no primeiro ensaio, verifica-se que a alcalinidade encontrou-se abaixo dos valores recomendados por Grady *et al.* (1999) de 2,5 a 5,0 g $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ para o bom desempenho dos reatores.

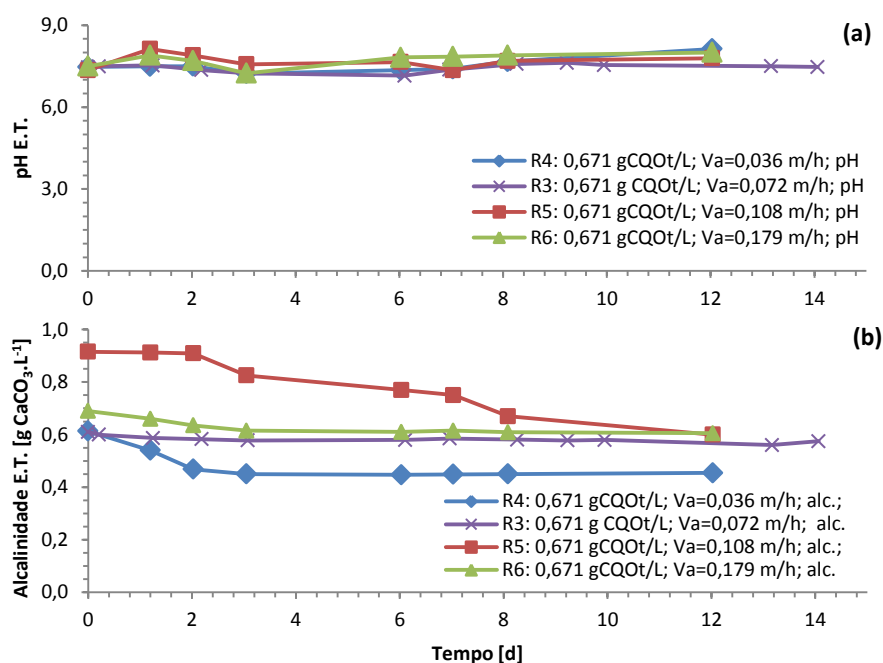


Figura 3.8 - Perfil da evolução do pH (a) e Alcalinidade (b) do efluente tratado na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.

3.1.2.3 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

Na **Figura 3.9** apresenta-se a quantidade de carbono orgânico total presente nos reatores R4, R5 e R6 do ensaio com EIMM.

Verifica-se que a quantidade do parâmetro de TOC diminui gradualmente ao longo do tempo nos três reatores (R4, R5 e R6), atingindo valores próximos de 0 g.L^{-1} a partir do terceiro dia, refletindo um consumo de substrato pelos microrganismos muito rápido.

Ao longo do ensaio, os reatores apresentaram concentrações médias de TOC do efluente tratado de $0,00$ a $0,04 \text{ g CQOs.L}^{-1}$ em R4; de $0,00$ a $0,02 \text{ g CQOs.L}^{-1}$ em R5; e de $0,00$ a $0,02 \text{ g CQOs.L}^{-1}$ em R6.

Atendendo o perfil da CQO solúvel e do carbono orgânico total ao longo do segundo ensaio com EIMM para os reatores R4, R5 e R6 verifica-se que o comportamento de ambas as variáveis em estudo é idêntico ao longo do ensaio. Verificou-se em todos os reatores (R4, R5 e R6) a remoção de matéria orgânica, levando à diminuição da quantidade de carbono total. Este facto pode ser explicado pelo consumo do substrato por parte dos microrganismos ao longo do ensaio, atingindo no final deste valores de TOC próximos de 0 g.L^{-1} , tal como no primeiro ensaio com EIMM. Assim, a diminuição gradual do parâmetro de CQO solúvel é acompanhada pela diminuição do parâmetro TOC nos reatores R4, R5 e R6.

No geral, o reator R6 submetido à aplicação da maior velocidade ascensional ($0,179 \text{ m.h}^{-1}$) obteve níveis inferiores de TOC.

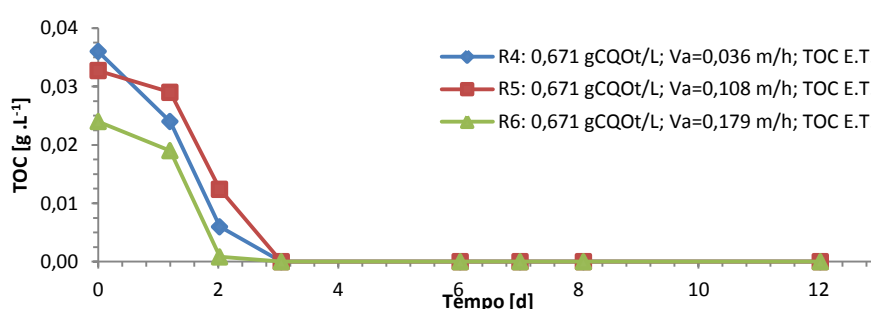


Figura 3.9 - Perfil da concentração de carbono orgânico total no efluente tratado na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.

3.1.2.4 SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST) E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS (SSV)

Na **Figura 3.10** é possível observar o comportamento dos reatores R3, R4, R5 e R6 em termos de sólidos suspensos totais e voláteis.

Verifica-se que o reator cuja velocidade ascensional aplicada foi a mais reduzida (R4) apresentou maior quantidade de sólidos no efluente tratado, sofrendo um aumento considerável deste parâmetro entre o segundo e o terceiro dia (com um incremento de $0,32 \text{ g SST.L}^{-1}$ e $0,27 \text{ g SSV.L}^{-1}$), e posteriormente a partir do oitavo dia até ao final do ensaio (com um incremento de $0,24 \text{ g SST.L}^{-1}$ e de $0,19 \text{ g SSV.L}^{-1}$). Nos restantes reatores (R3, R5 e R6) a concentração de

sólidos totais e voláteis permaneceu próxima $0,02 \text{ g.L}^{-1}$, à exceção do dia 7 em que se verificou um aumento de sólidos suspensos voláteis em todos os reatores (R4, R3, R5 e R6), com incrementos de $0,06 \text{ g SSV.L}^{-1}$ nos reatores R4 e R3 e com incrementos de $0,04$ e $0,02 \text{ g SSV.L}^{-1}$ nos reatores R5 e R6, respetivamente.

Atendendo o perfil da CQO solúvel dos reatores R4, R5 e R6 (**Figura 3.7**) constata-se que entre os dias 6 e 7 ocorreu um aumento paralelo da CQO solúvel e dos sólidos suspensos voláteis nestes reatores, podendo este facto encontrar-se associado a fenómenos de esfacelamento dos agregados da biomassa.

No geral, os reatores R3, R5 e R6 apresentaram uma diminuição gradual de sólidos suspensos totais no efluente recirculado a partir do terceiro dia. No dia 1 os valores de sólidos suspensos do efluente recirculado dos reatores R4, R3, R5 e R6 foram $0,20$; $0,02$; $0,08$ e $0,05 \text{ g SST.L}^{-1}$ e $0,18$; $0,02$; $0,08$ e $0,05 \text{ g SSV.L}^{-1}$. No final do ensaio os valores de sólidos suspensos do efluente recirculado dos reatores R4, R3, R5 e R6 foram $0,27$; $0,01$; $0,02$ e $0,02 \text{ g SST.L}^{-1}$ e $0,22$; $0,01$; $0,02$ e $0,02 \text{ g SSV.L}^{-1}$, respetivamente.

Por outro lado, e tal como no primeiro ensaio com EIMM, também se verificou uma elevada relação de SSV/SST (de $0,24$ a $1,00$ no R4; de $0,12$ a $1,00$ no R5 e de $0,28$ a $1,00$ no R6) refletindo que a maior quantidade dos sólidos contidos no efluente recirculado devem-se à matéria orgânica em suspensão possivelmente devido a fenómenos de “washout” da biomassa.

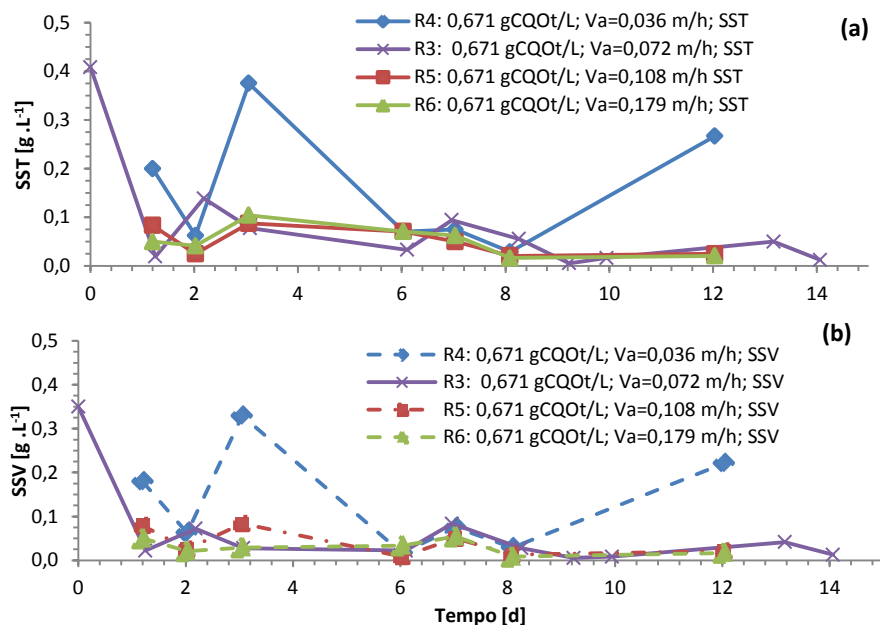


Figura 3.10 - Evolução da concentração de sólidos suspensos totais (SST) (a) e sólidos suspensos voláteis (SSV) (b) na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.

3.1.2.5 ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (AOV)

A evolução da concentração de AOV's totais do segundo ensaio com EIMM na operação dos reatores R4, R5 e R6 apresenta-se na **Figura 3.11**. Consta-se que a o perfil de AOV's apresenta uma tendência para a remoção gradual de AOV's totais nos três reatores. No início do ensaio, os reatores R4, R5 e R6 apresentaram em termos de AOV's valores próximos de 0,14; g CQO.L⁻¹. No final do ensaio o reator R4 evidenciou em termos de AOV's totais 0,04 g CQO.L⁻¹ enquanto que os reatores R5 e R6 apresentaram valores próximos de 0,02 g CQO.L⁻¹. É de notar que os três reatores apresentaram, no geral um aumento de AOV's aproximadamente no dia 7; segundo Santos *et al.* (2010) a acumulação de AOV's em sistemas anaeróbios pode justificar-se pela deficiência nutricional ou pela presença de compostos tóxicos no efluente industrial.

Assim, constata-se que nos três reatores ocorreu remoção gradual da CQO solúvel do efluente tratado acompanhada pela redução progressiva de AOV's totais, ao longo do tempo. No geral, os AOV's totais nos três reatores deveram-se à presença maioritária dos ácidos acético e propiónico. No final do ensaio a produção de AOV nos três reatores foi próxima de 0,02 g.L⁻¹ pelo que, como seria de esperar pela reduzida variação de pH nos reatores R4, R5 e R6 (encontrando-se próximo de 7,5), não ocorreu acidificação tal como no primeiro ensaio do EIMM. O uso de diferentes velocidades ascensionais associadas à carga orgânica ótima determinada no primeiro ensaio, conduziu à diminuição dos AOV totais.

A **Tabela 3.2** apresenta a concentração de AOV totais nos reatores R4, R5 e R6 no efluente tratado (como mg Ac.L⁻¹).

Pode-se constatar que nos três reatores do primeiro ensaio com o EIMM a concentração de AOV's totais foram inferiores ao limiar de toxicidade da concentração de AOV's totais nos sistemas anaeróbios de 3 000 mg Ac.L⁻¹ (Malina e Pohland, 1992).

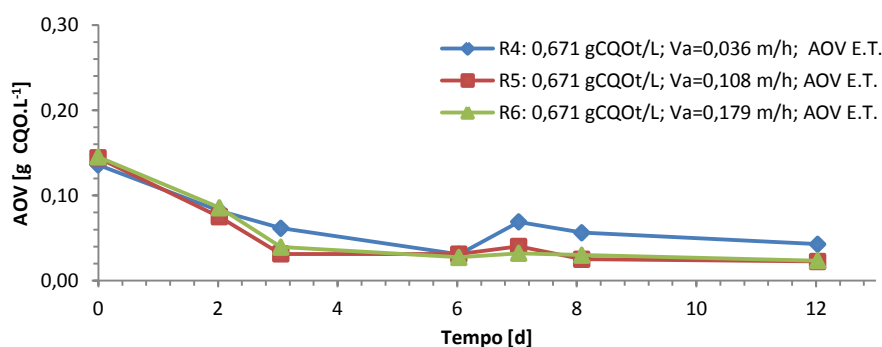


Figura 3.11 - Evolução da quantidade de AOV totais na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.

Tabela 3.2 – Concentração de AOV totais no efluente tratado na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM (como mg Ac.L⁻¹).

Reator	Média [mg Ac.L ⁻¹]	Mínimo [mg Ac.L ⁻¹]	Máximo [mg Ac.L ⁻¹]
R4	59,65 (30,26)	18,65	115,12
R5	47,29 (39,54)	20,86	129,71
R6	47,28 (40,095)	21,86	127,22

(), desvios-padrão;

3.1.2.6 AZOTO E FÓSFORO TOTAL

Nos dois ensaios com EIMM a relação de carbono, azoto e fósforo (C:N:P) obtida foi de 350: (4,4-4,8): (2,7-3,8) (**Tabela 3.3**). De acordo com Chernicharo (2007), a relação ideal para o bom desempenho dos reatores no tratamento de efluentes em digestores anaeróbios é de 350:5:1. Desta forma, verifica-se que os valores de azoto obtidos se encontram próximos do valor recomendado na literatura. Relativamente ao fósforo, os valores obtidos foram relativamente discrepantes atingindo valores mais elevados do que o valor recomendado por Chernicharo (2007).

Os valores discrepantes de fósforo obtidos nos dois ensaios com EIMM podem encontrar-se associados a diversas interferências do método 4500-P C descrito no *Standard Methods*, tais como a presença de arsénio no efluente. O arsénio é uma das substâncias utilizadas num dos processos de fabrico, aplicadas à madeira para proteção e impedimento da sua decomposição podendo, assim, encontrar-se presente na constituição do efluente da cabine de pintura e envernizamento. Este reage com o molibdato de amónio (reagente) utilizado no método produzindo uma cor azul similar à formada pelos fosfatos. Esta pode ser a razão pela qual se obtiveram valores de fósforo superiores aos recomendados.

3.1.2.7 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA CQO E EFICIÊNCIA DE METANIZAÇÃO

3.1.2.7.1 *Produção de metano, eficiência de remoção e eficiência de metanização*

Na **Figura 3.12** encontra-se a evolução do volume cumulativo de metano, da eficiência da CQO removida e da eficiência de metanização dos reatores R3, R4, R5 e R6 ao longo do segundo ensaio com EIMM.

Pela análise dos perfis do volume cumulativo de metano total produzido para os reatores R3, R4, R5 e R6, constata-se que o R4, cuja velocidade ascensional aplicada foi menor e correspondente a 0,036 m.h⁻¹, apresentou a maior produção de metano no final do ensaio, atingindo 5 205 mL. Seguiu-se o reator R3 (velocidade ascensional de 0,072 m.h⁻¹) com a

produção de metano de 5 046 mL, e posteriormente o R5 (velocidade ascensional de 0,108 m.h⁻¹) com 4 130 mL e o R6 (velocidade ascensional de 0,179 m.h⁻¹) com 3 252 mL.

Atendendo à percentagem de CQO removida, o reator R6 foi o que apresentou maior eficiência de remoção da matéria orgânica atingindo 96,2%. Seguiu-se o reator R3 com uma eficiência de remoção de 93,1% e posteriormente os reatores R4 e R5 com eficiências próximas de 86,7% no final do ensaio.

Relativamente à eficiência de metanização verifica-se que o reator cuja velocidade ascensional aplicada foi a mais reduzida (R4) apresentou o maior valor deste parâmetro alcançando 72,1%, seguindo-se o R3 com 65,2% e os reatores R5 e R6 com 57,3% e 40,7%, respetivamente. Assim, constata-se que com a aplicação velocidade ascensional mais reduzida e correspondente a 0,036 m.h⁻¹, maximiza-se a produção de metano bem como a eficiência de metanização.

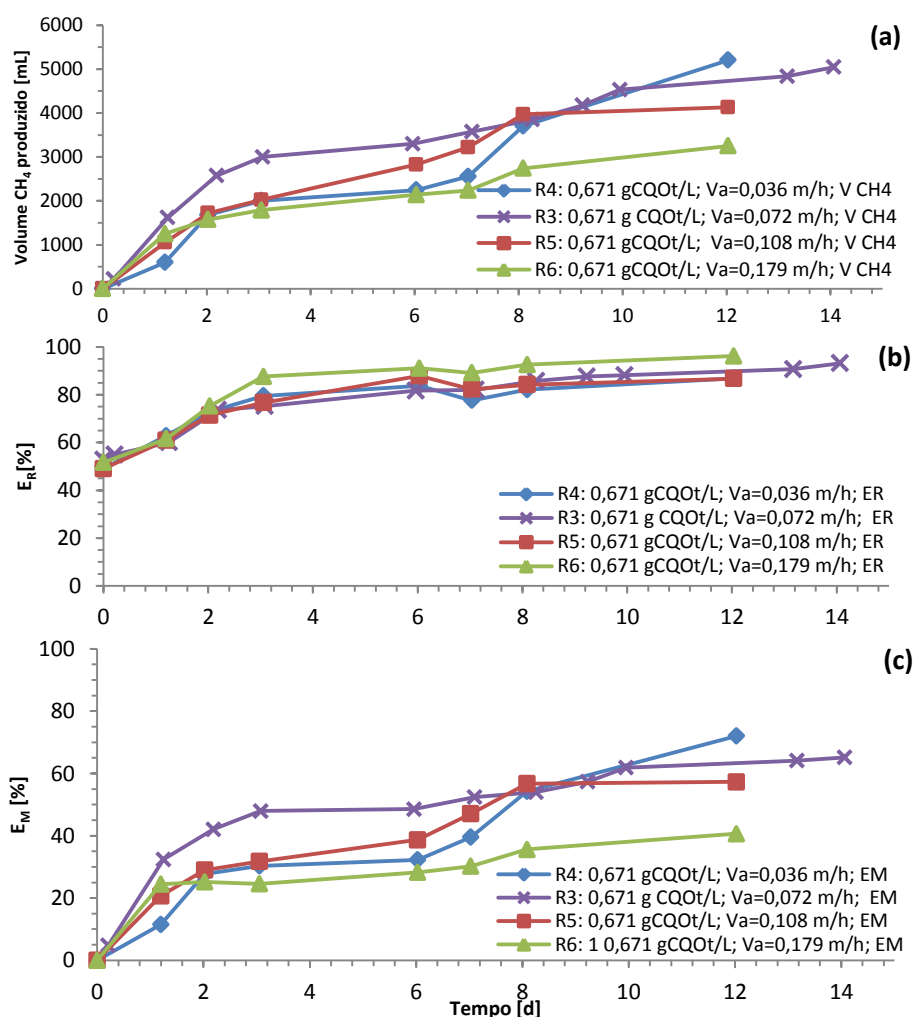


Figura 3.12 - Perfis de volume cumulativo de metano (a), da eficiência da CQO removida (E_R) (b) e da eficiência de metanização (E_M) (c) na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.

As baixas eficiências de metanização (inferiores a 75%) obtidas ao longo do estudo do EIMM podem encontrar-se associadas a diferentes compostos potencialmente tóxicos e inibidores dos microrganismos metanogénicos *Archaea* tais como os compostos fenólicos provenientes das resinas de madeira (McCarthy *et al.*, 1990 e Serra-Alvarez, 1990) e taninos (Serra-Alvarez, 1990). Estes fatores podem justificar a digestão anaeróbia menos produtiva no tratamento de EIMM.

Estes resultados sugerem que a aplicação de velocidades ascensionais mais reduzidas (e próximas de $0,036 \text{ m.h}^{-1}$) promove um maior contato entre o substrato e a biomassa e consequentemente uma degradação biológica mais completa deste. Este contato é crucial para a adaptação dos microrganismos ao substrato que, no EIMM, é constituído por compostos tóxicos e difíceis de degradar.

3.1.3 BIODEGRADABILIDADE DO EIMM

A **Figura 3.13** apresenta a biodegradabilidade obtida para os reatores R1, R2, R3, R4, R5 e R6 dos ensaios com EIMM.

Constata-se que, à temperatura de 35°C , e com a aplicação da velocidade ascensional de $0,036 \text{ m.h}^{-1}$ a biodegradabilidade é maximizada. No entanto, também é possível deduzir que quanto menor for a carga aplicada maior será a biodegradabilidade obtida. Por outro lado, e quanto menor for a velocidade ascensional aplicada maior será a biodegradabilidade do efluente em estudo. Assim, na aplicação da menor carga ($0,671 \text{ g CQO}_t\text{.L}^{-1}$) a taxa de biodegradabilidade é maximizada com a aplicação da menor velocidade ascensional de $0,036 \text{ m.h}^{-1}$. Desta forma, as condições ótimas para a maximização da biodegradabilidade correspondem à carga orgânica de $0,671 \text{ g CQO}_t\text{.L}^{-1}$ e da velocidade ascensional de $0,036 \text{ m.h}^{-1}$.

Os resultados obtidos nos sucessivos ensaios de tratamento anaeróbio de EIMM indicam uma adaptação melhorada dos microrganismos metanogénicos ao substrato.

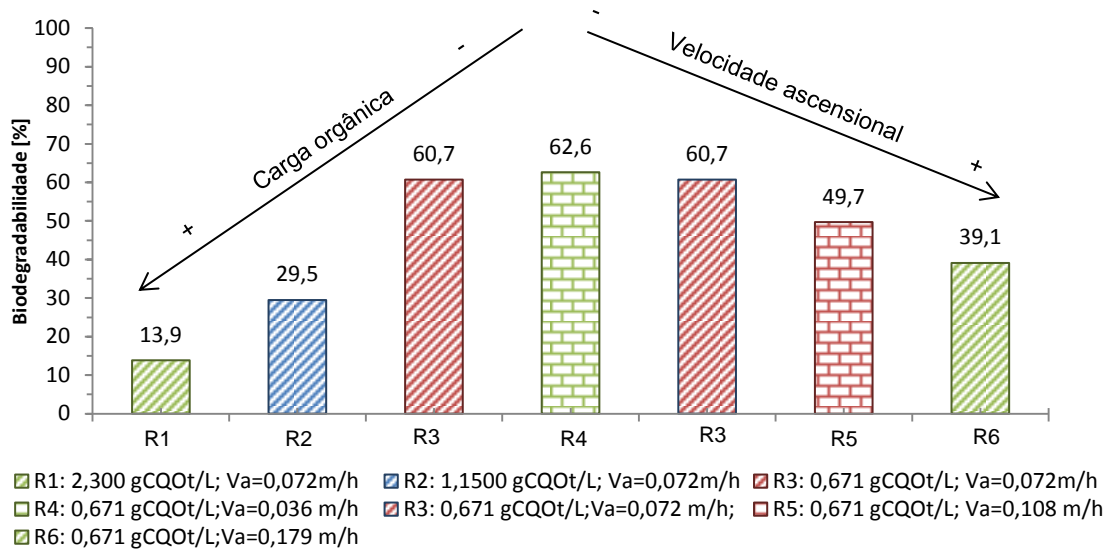


Figura 3.13 – Biodegradabilidade obtida nos ensaios com EIMM.

3.1.4 TABELAS RESUMO DOS ENSAIOS COM EIMM

Na **Tabela 3.3** apresentam-se os principais resultados obtidos do ensaio com EIMM.

Tabela 3.3 - Resumo dos resultados obtidos durante o ensaio com o EIMM.

Parâmetro	Unidade	Ensaio					
		1			2		
		R1	R2	R3	R4	R5	R6
$C_{in}=CQO_T$ alimentação	$g\ CQO_T.L^{-1}$	2,300 (0,100)	1,150 (0,050)	0,671 (0,029)	0,671 (0,029)	0,671 (0,029)	0,671 (0,029)
Q	$L.h^{-1}$	0,50	0,50	0,50	0,25	0,75	1,25
Va	$m.h^{-1}$	0,072	0,072	0,072	0,036	0,108	0,179
T	$^{\circ}C$	35	35	35	35	35	35
pH do efluente tratado	-	7,6 (0,24)	7,53 (0,08)	7,44 (0,14)	7,53 (0,27)	7,68 (0,27)	7,74 (0,25)
Alcalinidade do efluente tratado	$g\ CaCO_3.L^{-1}$	0,663 (0,137)	0,696 (0,058)	0,583 (0,012)	0,484 (0,061)	0,794 (0,118)	0,630 (0,03)
P_{Total}	$g.L^{-1}$	$21,029 \times 10^{-3}$	$12,486 \times 10^{-3}$	$5,56 \times 10^{-3}$	$5,368 \times 10^{-3}$	$5,943 \times 10^{-3}$	$5,176 \times 10^{-3}$
N-TKN	$g.L^{-1}$	$31,543 \times 10^{-3}$	$15,443 \times 10^{-3}$	$8,627 \times 10^{-3}$	$8,435 \times 10^{-3}$	$8,34 \times 10^{-3}$	$8,435 \times 10^{-3}$
C:N:P do efluente tratado	$g\ CQO_T. g\ N^{-1}. g\ P^{-1}$	350:4,8:3,2	350:4,7:3,8	350:4,5:2,9	350:4,4:2,8	350:4,4:3,1	350:4,4:2,7
Volume CH_4 cumulativo	$L\ CH_4$	3,955	4,201	5,046	5,205	4,130	3,252
Produção diária CH_4	$L\ CH_4.d^{-1}$	0,446 (0,509)	0,435 (0,422)	0,513 (0,429)	0,498 (0,452)	0,425 (0,316)	0,308 (0,337)
E_R média	%	75,2 (10,9)	77,6 (13,5)	77,1 (14,1)	74,3 (12,7)	74,9 (13,8)	80,6 (16,3)
E_M média	%	11,3 (4,6)	23,6 (8,6)	48,3 (17,4)	33,5 (19,7)	35,2 (14,1)	26,1 (6,2)
$\mu\ CQO_{Total}$	$g\ CQO_T.g\ SSV^{-1}.d^{-1}$	0,635	0,277	0,001	0,022	0,036	0,040
$\mu\ CQO_{sol}$	$g\ CQO_s.g\ SSV^{-1}.d^{-1}$	0,100	0,044	0,007	0,011	0,009	0,008
μ produção CH_4	$g\ CQO-CH_4.g\ SSV^{-1}.d^{-1}$	0,486	0,377	0,276	0,189	0,331	0,394

(continuação da tabela anterior)

Parâmetro	Unidade	Ensaio					
		1			2		
		R1	R2	R3	R4	R5	R6
Biodegradabilidade	(g CQO-CH ₄ . g CQO _t ⁻¹)×100	13,87	29,47	60,70	62,61	49,68	39,12
TOC	g CQO.L ⁻¹	0,12 (0,08)	0,03 (0,03)	0,03 (0,03)	0,01 (0,01)	0,01 (0,01)	0,01 (0,01)
AOV _T	g CQO.L ⁻¹	0,21 (0,09)	0,14 (0,08)	0,07 (0,06)	0,07(0,03)	0,05 (0,04)	0,05 (0,05)
Ácido acético	g CQO.L ⁻¹	0,11 (0,05)	0,07 (0,03)	0,04 (0,04)	0,06 (0,03)	0,05 (0,04)	0,05 (0,04)
Ácido propiónico		0,09 (0,05)	0,07 (0,06)	0,03 (0,04)	0,01 (0,01)	0,00 (0,00)	0,01 (0,01)
Ácido iso-butírico		0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
Ácido n-butírico		0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
Ácido iso-valérico		0,01 (0,01)	0,01 (0,01)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
Ácido n- valérico		0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
Ácido capróico		0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
(), desvios-padrão							

3.2 ENSAIOS COM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS (EIL)

Com o intuito de determinar as condições ótimas de arranque dos reatores UASB usados no tratamento anaeróbio de EIL, procedeu-se à realização de ensaios com diferentes modos de operação (contínuo, intermitente e intermitente com choque de gorduras), variando o parâmetro operacional da carga orgânica volúmica aplicada, sendo de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ no primeiro ensaio e de $8,5 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ no segundo ensaio.

Ao longo da apresentação dos resultados do EIL optou-se por apresentar os mesmos em termos de ciclos, sendo as setas a laranja (\leftrightarrow) correspondentes ao período de alimentação e as setas a preto (\leftrightarrow) correspondentes ao período de repouso. O período “inicial” do primeiro e segundo ensaio representam as primeiras 3,25 e 20 horas do tratamento do EIL, respetivamente. O período “par” representa o período de paragem (sem alimentação dos reatores) no segundo ensaio com EIL e corresponde a 29,8 dias.

3.2.1 ENSAIOS COM CARGA ORGÂNICA DE $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$

No primeiro ensaio com o EIL investigou-se o efeito da carga orgânica de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ no desempenho dos reatores. Foram operados três reatores (R1, R2 e R3) com a mesma velocidade ascensional ($0,072 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$), a mesma temperatura (35°C) e diferentes modos de operação (R1: intermitente submetido ao choque de gorduras; R2: intermitente e R3: contínuo).

3.2.1.1 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO TOTAL ($\text{CQO}_{\text{TOTAL}}$) E SOLÚVEL ($\text{CQO}_{\text{SOLÚVEL}}$) DA ALIMENTAÇÃO

Na **Figura 3.14** apresenta-se a evolução da CQO total e solúvel da alimentação dos reatores R1, R2 e R3 do primeiro ensaio com EIL.

Verifica-se que tanto a CQO total como a CQO solúvel nos três reatores permanece praticamente constante com o decorrer do ensaio, dependendo da carga orgânica aplicada durante o período de alimentação.

No geral, o perfil de CQO da alimentação dos reatores intermitentes (R1 e R2) foi idêntico e constante, tendo-se obtido nestes reatores a concentração de CQO total próxima de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1}$ e no reator R3 próxima de $2,5 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1}$, o que corresponde a uma carga média aplicada de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ tal como pretendido. Nos reatores intermitentes a CQO solúvel aproximou-se dos $4,6 \text{ g CQO}_s \cdot \text{L}^{-1}$. No reator contínuo a CQO solúvel foi próxima de $2,0 \text{ g CQO}_s \cdot \text{L}^{-1}$.

Deste facto deduz-se que a maior parte da matéria orgânica presente na alimentação é solúvel existindo apenas uma pequena percentagem de matéria particulada.

Por outro lado também é importante referir que EIL utilizado no primeiro ensaio do presente trabalho tinha uma concentração inicial de 2,5 a 5,0 g CQO_t.L⁻¹ apresentando características semelhantes às apresentadas na literatura para o EIL com concentrações da CQO_T na gama de 0,63 a 6,50 g CQO_t.L⁻¹ (Tabela 1.2).

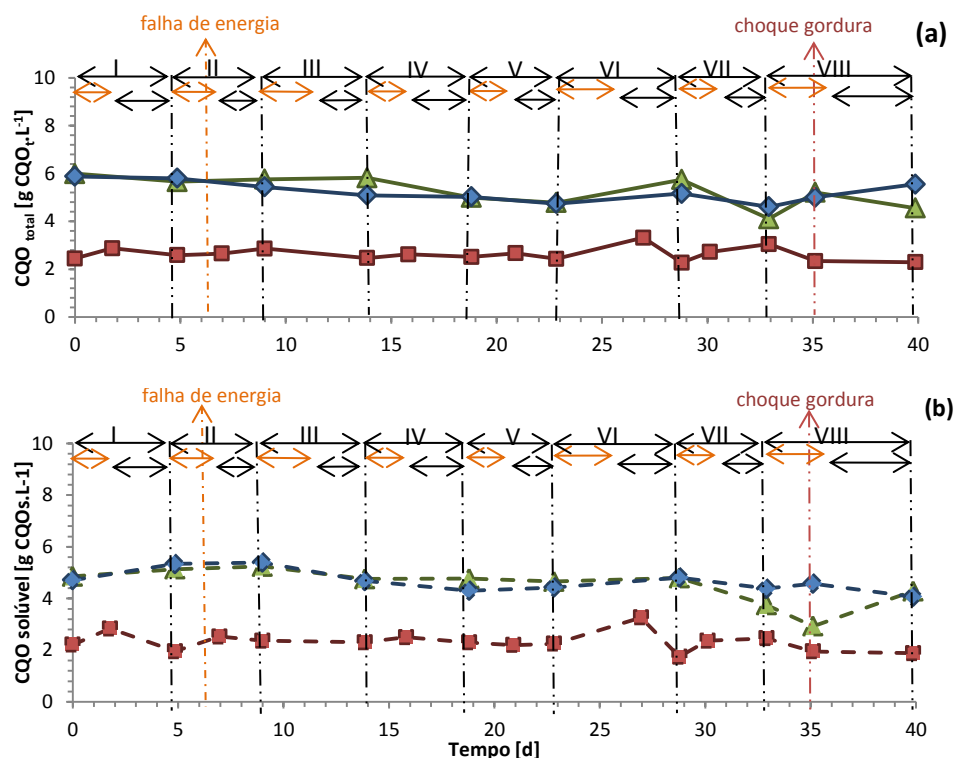


Figura 3.14 - Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) da alimentação com a aplicação da Bv de 5,0 g CQO_t.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (Legenda: —▲— R1: intermitente submetido ao choque de gorduras; —◆— R2: intermitente; —■— R3: contínuo).

3.2.1.2 PH E ALCALINIDADE DA ALIMENTAÇÃO

A evolução do pH e da alcalinidade da alimentação do primeiro ensaio com EIL na operação dos reatores UASB intermitentes (R1 e R2) e contínuo (R3) ao longo dos ciclos apresenta-se na **Figura 3.15**.

No geral, o perfil do pH da alimentação nos três reatores (R1, R2 e R3) foi constante ao longo do ensaio, apresentando apenas pequenas variações ao longo do ciclo (variando entre 6,42 e 7,67 em R1; entre 6,59 e 7,71 em R2 e entre 6,49 e 7,68 em R3). Assim, ao longo do ensaio o valor do pH nos três reatores foi próximo do valor de 7,5, encontrando-se na gama adequada para a produção de metano (pH entre 6,4 e 7,5) (Kugelman e Chin, 1971).

Por outro lado, a evolução da alcalinidade da alimentação dos reatores operados no primeiro ensaio (R1, R2 e R3) apresentou pequenas variações ao longo dos ciclos (variando entre 0,14 a 0,38 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ no reator R1; entre 0,04 e 0,39 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ no reator R2 e entre 0,04 e 0,33 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ no reator R3). Assim, constata-se que nos três reatores a alcalinidade encontrou-se abaixo dos valores recomendados por Grady *et al.* (1999) de 2,50 a 5,00 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para o bom desempenho do processo anaeróbio.

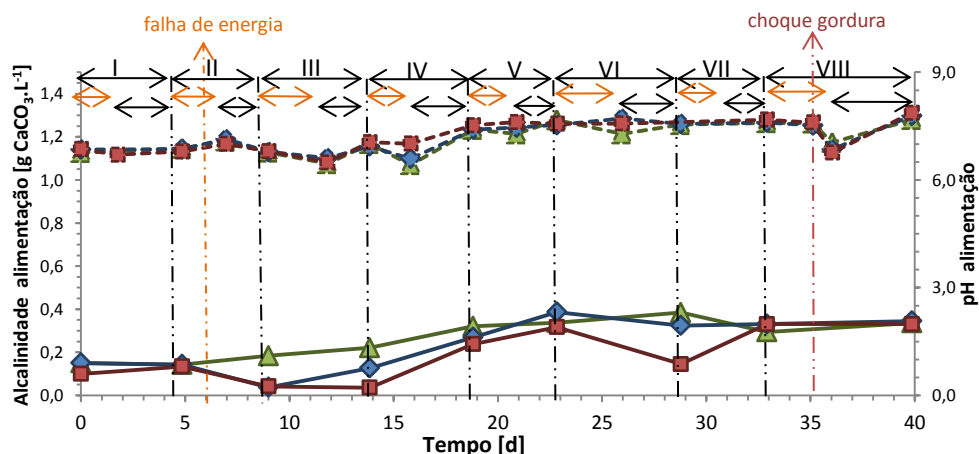


Figura 3.15 – Evolução do pH e alcalinidade da alimentação com a aplicação da Bv de 5,0 g $\text{CQO}_t\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ do EIL (Legenda: \blacktriangle R1: intermitente submetido ao choque de gorduras, alcalinidade; \blacklozenge R2: intermitente, alcalinidade; \blacksquare R3: contínuo, alcalinidade; $-\blacktriangle-$ R1: intermitente submetido ao choque de gorduras, pH; $-\blacklozenge-$ R2: intermitente, pH; $-\blacksquare-$ R3: contínuo, pH).

3.2.1.3 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO TOTAL ($\text{CQO}_{\text{TOTAL}}$) E SOLÚVEL ($\text{CQO}_{\text{SOLÚVEL}}$) DO EFLUENTE TRATADO

A evolução da CQO total e CQO solúvel no efluente tratado do primeiro ensaio com EIL na operação dos reatores UASB intermitentes (R1 e R2) e contínuo (R3) ao longo dos ciclos apresenta-se na **Figura 3.16**.

No geral os reatores intermitentes (R1 e R2) apresentaram um perfil de CQO total e solúvel do efluente tratado idêntico. Ao longo do ensaio estes reatores apresentaram maiores valores de CQO total e solúvel que o reator contínuo (R3), tal como seria de esperar pela aplicação da maior carga nos reatores intermitentes durante o período de alimentação.

Constata-se que, tanto nos reatores intermitentes (R1 e R2) como no reator contínuo (R3), a CQO total e solúvel do efluente tratado não apresentaram grandes variações, ocorrendo uma remoção gradual da matéria orgânica ao longo do ensaio.

Os reatores intermitentes apresentaram, durante os períodos de repouso, um aumento da CQO solúvel em relação aos períodos de alimentação. Este fenómeno deve-se ao facto de

durante o período da alimentação ocorrer a adsorção e retenção da matéria orgânica particulada e coloidal (em que parte é quantificada como CQOs) sobre a biomassa (Riffat and Dague, 1995; Hwu, 1997; Nadais *et al.*, 2005b) reduzindo os parâmetros da CQO total e solúvel no efluente tratado. No período seguinte, de repouso, e uma vez que a degradação é um processo mais lento que a adsorção, ocorre a solubilização da matéria orgânica adsorvida durante o período de alimentação, levando ao aumento da CQO total e solúvel no efluente tratado. O mesmo não ocorre com o reator contínuo porque a degradação do substrato adsorvido (CQO retida na biomassa) é mais pronunciada no modo de operação intermitente devido ao período de repouso (Nadais *et al.*, 2014a).

Nos reatores intermitentes a CQO total média do efluente tratado foi de 3,24 em R1 e de 2,91 g CQO_t.L⁻¹ em R2 (variando de 2,06 a 5,97 em R1 e de 2,14 a 4,86 g CQO_t.L⁻¹ em R2). No reator contínuo (R3) a CQO total média do efluente tratado foi de 1,74 (obtendo-se valores compreendidos entre 0,92 a 2,83 g CQO_t.L⁻¹).

Nos reatores intermitentes a CQO solúvel média do efluente tratado foi de 2,59 em R1 e de 2,54 g CQO_s.L⁻¹ em R2 (variando de 1,21 a 4,44 em R1 e de 1,79 a 3,38 g CQO_s.L⁻¹ em R2). No reator contínuo (R3) a CQO solúvel média do efluente tratado foi de 1,40 (obtendo-se valores compreendidos entre 0,38 a 2,30 g CQO_s.L⁻¹).

Estes resultados revelam que a CQO solúvel se encontra próxima da CQO total nos três reatores, refletindo pouca matéria particulada no efluente tratado. Excetua-se o reator R1 no final do ciclo IV, que apresentou uma diferença considerável da CQO total e solúvel refletindo um aumento da matéria particulada nesta fase. Este fenómeno pode encontrar-se associado ao esfacelamento dos agregados da biomassa.

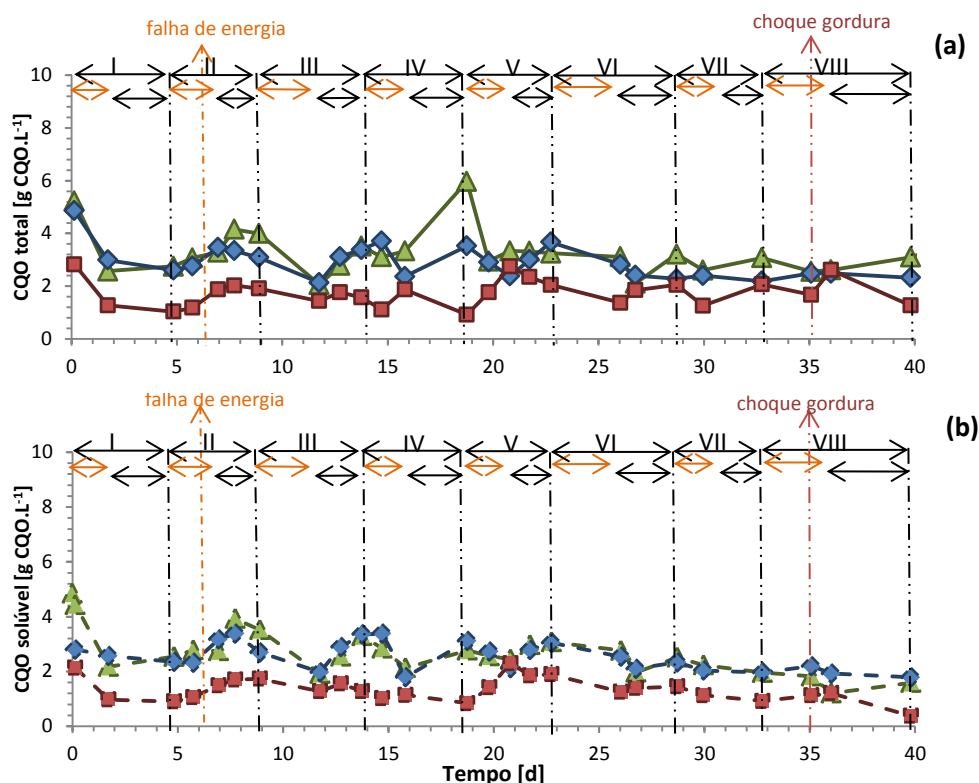


Figura 3.16 – Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) do efluente tratado com a aplicação da Bv de 5,0 g CQO₅.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (Legenda: ▲ R1: intermitente submetido ao choque de gorduras; ◆ R2: intermitente; ■ R3: contínuo).

3.2.1.4 PH E ALCALINIDADE DO EFLUENTE TRATADO

A evolução do pH e da alcalinidade no efluente tratado do primeiro ensaio com EIL na operação dos reatores UASB intermitentes (R1 e R2) e contínuo (R3) ao longo dos ciclos apresenta-se na **Figura 3.17**.

O perfil da evolução do pH do efluente tratado ao longo dos ciclos foi, de uma forma geral, estável nos três reatores.

O perfil de pH foi semelhante para os dois reatores intermitentes (R1 e R2), apresentando uma tendência para o aumento deste parâmetro durante o período de repouso.

O reator contínuo (R3) apresentou, no geral, valores de pH inferiores aos reatores intermitentes, atingindo-se no final do ensaio valores de pH de 7,23 em R1 e de 7,54 em R2 e R3, respetivamente. Ao longo do ensaio, os reatores apresentaram variações de pH do efluente tratado de 4,68 a 7,29 em R1; de 4,70 a 7,54 em R2 e de 4,86 a 7,27 em R3). Desta forma, o pH do efluente tratado encontrou-se próximo da gama adequada para a produção de metano (pH entre 6,4 e 7,5) (Kugelman e Chin, 1971).

A evolução da alcalinidade do efluente tratado dos reatores operados no primeiro ensaio revelou-se um pouco irregular ao longo dos ciclos. No entanto, a alcalinidade apresentou uma

tendência para a estabilização no reator contínuo (R3), a partir do início do ciclo VI. Por outro lado, também é importante frisar que, tal como nos valores de pH do efluente tratado, os valores da alcalinidade dos reatores intermitentes foram, no geral, superiores às do reator contínuo.

Nos reatores intermitentes (R1 e R2), e tal como se constatou pelo perfil do pH, durante o período de repouso ocorreu um aumento de alcalinidade nestes reatores. Esta evidência não apresentou um padrão definido, no entanto foi mais clara no perfil de alcalinidade do que no perfil de pH.

Ao longo do ensaio, os reatores apresentaram variações de alcalinidade do efluente tratado de 0,03 a 1,08 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em R1; de 0,09 a 1,20 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em R2 e de 0,03 a 0,58 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em R3. Assim, constata-se que nos três reatores (R1, R2 e R3) a alcalinidade encontrou-se abaixo dos valores recomendados por Grady *et al.* (1999) de 2,5 a 5,0 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para o bom desempenho do processo anaeróbio.

A justificação para os reatores intermitentes apresentarem valores de pH e alcalinidade superiores ao reator contínuo pode estar relacionada com a recirculação do efluente durante o período de repouso, uma vez que a quantidade de alcalinidade adicionada foi, no global, a mesma no modo de operação intermitente e contínuo.

Ao longo do primeiro ensaio com EIL verifica-se nos reatores intermitentes, que a alcalinidade do efluente tratado durante o período de repouso foi sempre superior à adicionada (entre 0,14 a 0,38 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em R1 e entre 0,04 e 0,39 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em R2) (**Figura 3.15**), excetuando o ciclo I. Quando a alcalinidade no efluente tratado é superior à de alimentação de um digestor anaeróbio, significa que ocorreu produção de alcalinidade (Ramakrishnan e Gupta, 2008). A produção de alcalinidade está relacionada com a atividade dos microrganismos metanogénicos, e por isso, a produção de alcalinidade nos reatores intermitentes poderá ser justificada com os benefícios da recirculação do efluente no período de repouso ao nível da eficiência de metanização global, e com consequente efeito da metanogénese no aumento da alcalinidade. O aumento de valores de pH nos reatores intermitentes durante o período de repouso pode ser justificado pelo aumento de alcalinidade durante os mesmos períodos. As alterações na alcalinidade precedem, geralmente, as alterações de pH, e por isso, a alcalinidade é uma medida mais fiável dos desequilíbrios que possam ocorrer na cadeia trófica metanogénica (Ward *et al.*, 2008).

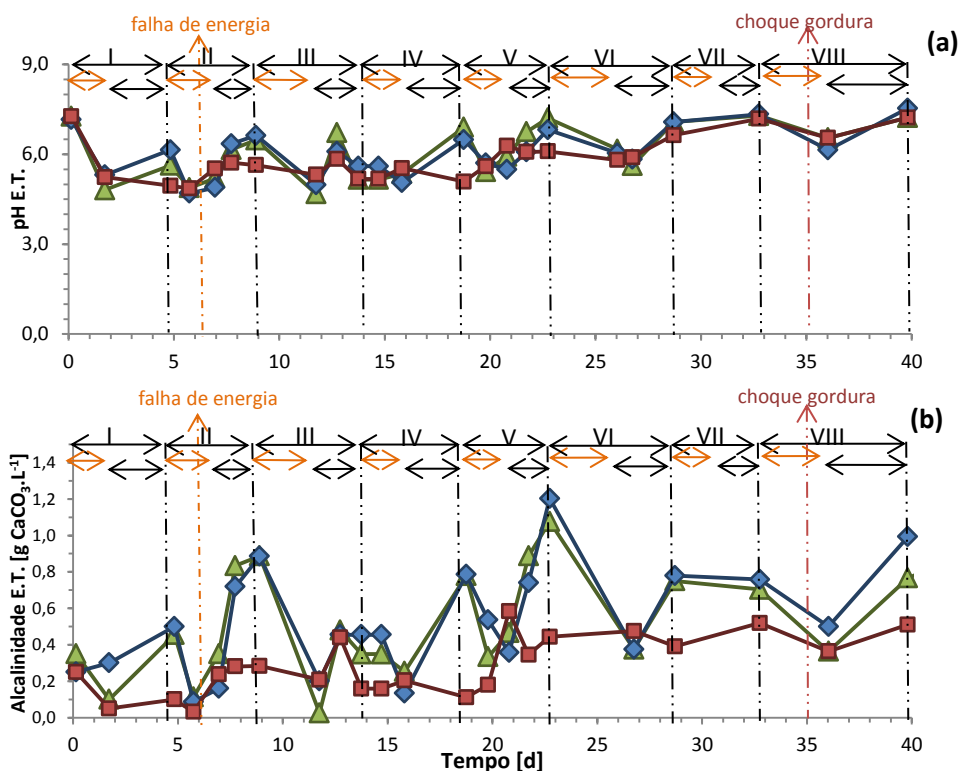


Figura 3.17- Evolução do pH (a) e alcalinidade (b) do efluente tratado com a aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL (Legenda: \blacktriangle R1: intermitente submetido ao choque de gorduras; \blacklozenge R2: intermitente; \blacksquare R3: contínuo).

3.2.1.5 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

Na **Figura 3.18** apresenta-se a concentração de carbono orgânico total presente no efluente tratado dos reatores R1, R2 e R3 do primeiro ensaio com EIL.

Verifica-se que nos primeiros quinze dias de ensaio, os reatores intermitentes apresentaram maiores quantidades do parâmetro TOC que o reator contínuo, tal como seria de esperar pela maior carga aplicada a estes reatores durante o período da alimentação. A partir do décimo quinto dia o parâmetro TOC diminuiu gradualmente ao longo do tempo nos três reatores, atingindo valores próximos de zero no final do ensaio, o que evidencia uma boa adaptação da biomassa à remoção da matéria orgânica.

Ao longo do ensaio, os reatores apresentaram concentrações médias de TOC do efluente tratado de $0,40 \text{ g CQOs} \cdot \text{L}^{-1}$ em R1; de $0,36 \text{ g CQOs} \cdot \text{L}^{-1}$ em R2 e de $0,21 \text{ g CQOs} \cdot \text{L}^{-1}$ em R3.

É de referir que quando ocorreu uma falha de energia (ciclo II), os reatores R2 e R3 apresentaram pequenos aumentos deste parâmetro (com incrementos de $0,40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ em R2 e $0,13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ em R3). Por outro lado, verifica-se que o choque de gorduras aplicado ao reator R1 (ciclo VIII) não influenciou o parâmetro TOC neste reator.

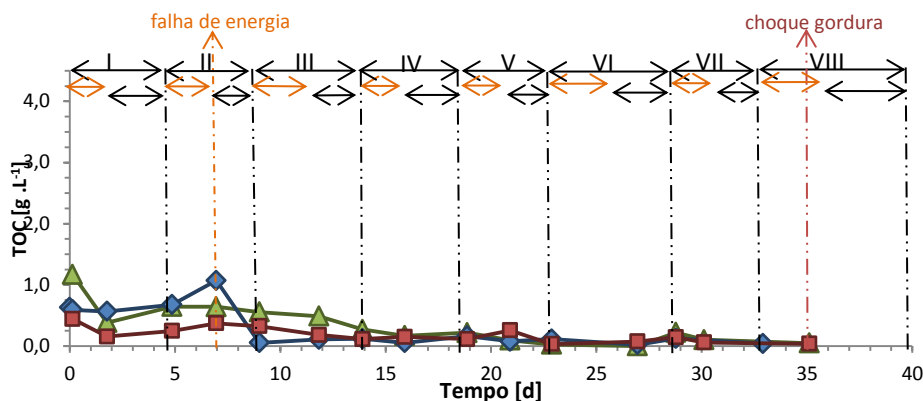


Figura 3.18 – Concentração de carbono orgânico total no efluente tratado, na aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ do EIL (Legenda: \blacktriangle R1: intermitente submetido ao choque de gorduras; \blacklozenge R2: intermitente; \blacksquare R3: contínuo).

3.2.1.6 SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST) E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS (SSV)

Na **Figura 3.19** é possível observar o comportamento dos reatores R1, R2 e R3 em termos de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis do efluente tratado.

De uma forma geral verifica-se que os três reatores apresentam variações pouco significativas de sólidos suspensos no efluente tratado, à exceção do reator R1 que no dia 19 apresentou um pequeno aumento de sólidos suspensos no efluente tratado, atingindo o pico de $2,44 \text{ g SST.L}^{-1}$ e $1,88 \text{ g SSV.L}^{-1}$. É de referir que no dia 19 o reator R1 apresentou um pequeno aumento de CQO total (**Figura 3.16**). O aumento paralelo dos parâmetros de CQO total e sólidos suspensos totais no reator R1 poderá encontrar-se associado a fenómenos de esfacelamento dos agregados da biomassa, tal como foi referido anteriormente.

Em termos médios os reatores R1, R2 e R3 apresentaram $0,48; 0,19$ e $0,22 \text{ g SST.L}^{-1}$ e $0,39; 0,17$ e $0,19 \text{ g SSV.L}^{-1}$, respetivamente.

Também é de referir que os três reatores apresentaram uma elevada relação de SSV/SST (de $0,61$ a $1,00$ em R1; de $0,65$ a $1,00$ em R2; e de $0,56$ a $1,00$ em R3), indicando que a maior quantidade dos sólidos contidos no efluente tratado se deve à matéria orgânica em suspensão, possivelmente devido a fenómenos de “washout” da biomassa.

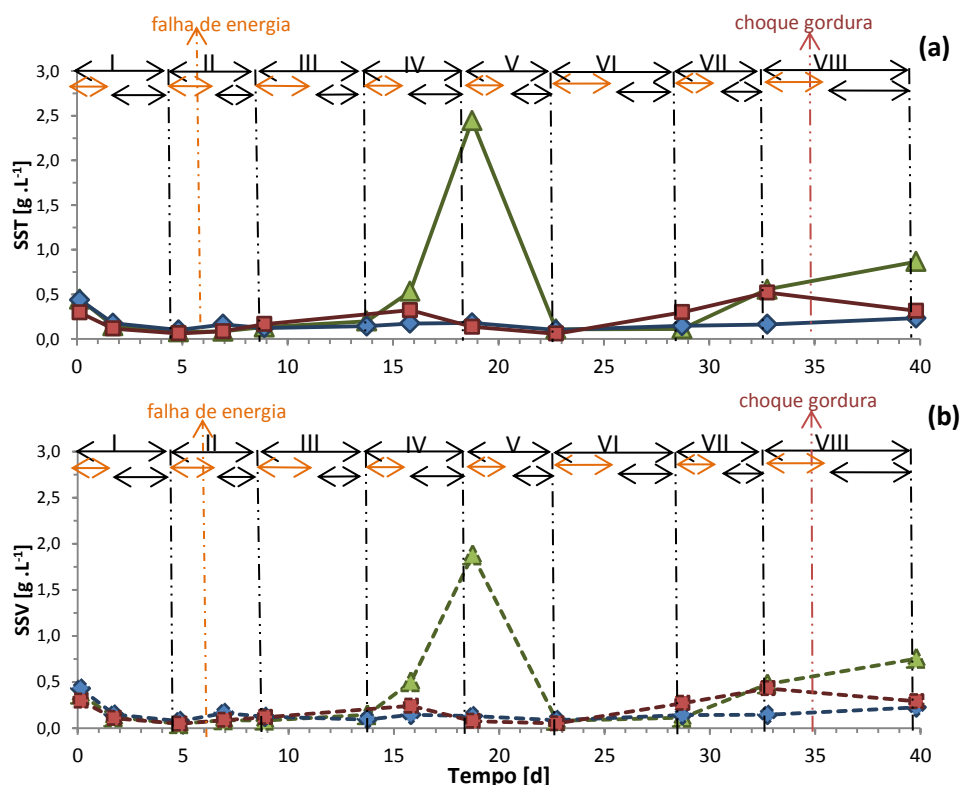


Figura 3.19 – Evolução da concentração de sólidos suspensos totais (SST) (a) e sólidos suspensos voláteis (SSV) (b) do efluente tratado com a aplicação da Bv de 5,0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ (Legenda: ▲ R1: intermitente submetido ao choque de gorduras; ◆ R2: intermitente; ■ R3: contínuo).

3.2.1.7 ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (AOV)

A evolução da concentração de AOV's totais do efluente tratado do primeiro ensaio com EIL no final de cada período (alimentação e repouso) de operação dos reatores UASB intermitentes (R1 e R2) e contínuo (R3) ao longo dos ciclos operados apresenta-se na **Figura 3.20**.

No geral, o perfil das curvas de AOV's totais nos reatores intermitentes (R1 e R2) foi idêntico, verificando-se durante o ensaio valores superiores de AOV's nestes reatores do que no reator contínuo, provavelmente devido à aplicação da carga superior nestes reatores.

Por outro lado, também se pode constatar que nos reatores intermitentes e no reator contínuo as curvas de AOV's são coerentes com as curvas de CQO solúvel (**Figura 4.6, Anexo VI**). O que significa que o aumento de CQO solúvel verificado durante o período de repouso nos reatores R1 e R2 deve-se não só à hidrólise do substrato mas à acidificação do mesmo.

Também se pode constatar que a falha de energia (ocorrida no ciclo II) não influenciou a concentração total de AOV's nos três reatores. Por outro lado, também é importante referir que o

choque de gorduras aplicado ao reator R1 no ciclo VIII não influenciou a concentração total deste parâmetro neste reator.

A **Tabela 3.4** apresenta a concentração de AOV totais nos reatores R1, R2 e R3 no efluente tratado (como mg Ac.L⁻¹).

Pode-se constatar que nos três reatores do primeiro ensaio com o EIL a concentração de AOV's totais foram inferiores ao limiar de toxicidade da concentração de AOV's totais nos sistemas anaeróbios de 3 000 mg Ac.L⁻¹ (Malina e Pohland, 1992).

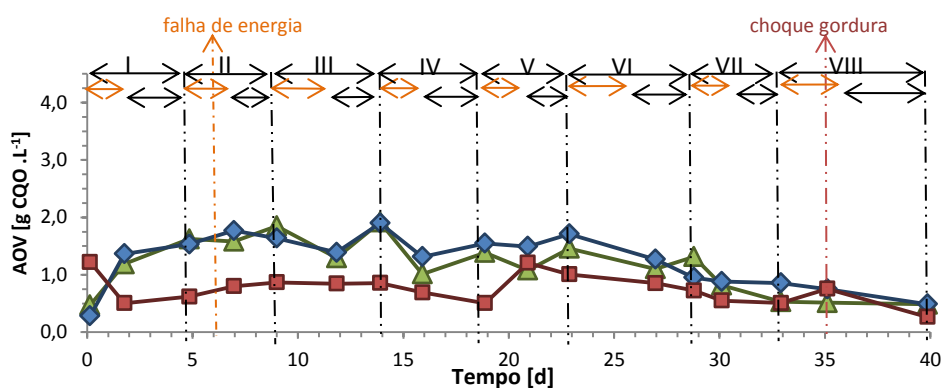


Figura 3.20 - Evolução da quantidade de AOV totais com a aplicação da Bv de 5,0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (Legenda: ▲ R1: intermitente submetido ao choque de gorduras; ◆ R2: intermitente; ■ R3: contínuo).

Tabela 3.4 – Concentração de AOV totais no efluente tratado com a aplicação da Bv de 5,0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (como mg Ac.L⁻¹).

Reator	Média [mg Ac.L ⁻¹]	Mínimo [mg Ac.L ⁻¹]	Máximo [mg Ac.L ⁻¹]
R1	699,04 (239,97)	354,78	1083,60
R2	754,88 (233,35)	200,20	1065,08
R3	488,37 (178,61)	208,57	934,42

(), desvios-padrão;

3.2.1.8 AZOTO E FÓSFORO TOTAL

No primeiro ensaio com EIL as relações de carbono, azoto e fósforo (C:N:P) obtidas nos reatores R1, R2 e R3 foram de 350: (24,6-46,8): (0,8-2,1); 350: (17,3-70,2): (0,9-2,9) e 350: (53,0-72,6): (1,5-4,7) (**Tabela 3.6**, **Tabela 3.7** e **Tabela 3.8**).

Atendendo os parâmetros físico-químicos característicos do EIL, apresentados na literatura (**Tabela 1.2**), a relação de carbono, azoto e fósforo (C:N:P) típica para este tipo de efluente é de 350:11,5:5,3.

Das relações que se obtiveram de carbono, azoto e fósforo verificou-se que no início do ensaio os reatores R1, R2 e R3 apresentaram valores de azoto superiores aos típicos do EIL e valores de fósforo total inferiores aos típicos do EIL.

Por outro lado, os reatores R1, R2 e R3 evidenciaram, ao longo do ensaio, um aumento de azoto e fósforo, atingindo-se, no final do ensaio, valores elevados de azoto e valores muito reduzidos de fósforo. Desta forma, constata-se que a relação de C:N:P obtida apresenta valores discrepantes da gama recomendada para o bom desempenho dos reatores no tratamento de efluentes em digestores anaeróbios (relação de C:N:P de 350: (3,5-35): (3,5-17,5)) (Weiland e Rozzi, 1991).

A elevada razão de azoto/CQO_T obtida no tratamento de EIL podem dever-se à presença dos principais constituintes deste tipo de efluente tais como a lactose, as gorduras e as proteínas (Hansen e Hwang, 1990; Ozturk *et al.*, 1993; Perle *et al.*, 1995) que levam à saturação das lamelas em azoto. Este facto justifica o aumento dos valores de azoto ao longo do ensaio em todos os reatores. Assim, pode-se constatar que ao longo do tratamento com EIL, os reatores UASB perderam a capacidade de remoção de azoto.

3.2.1.9 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA CQO E EFICIÊNCIA DE METANIZAÇÃO

3.2.1.9.1 Percentagem de CH₄ no biogás e produção de metano

A evolução da percentagem média de metano no biogás e da produção média diária de metano produzido pelos reatores UASB intermitentes (R1 e R2) ao longo de cada ciclo e pelo reator contínuo (R3) apresenta-se na **Figura 3.21**.

Os reatores intermitentes (R1 e R2) evidenciaram em média, maiores valores da percentagem de metano no biogás (R1-65,1% e R2-58,1%) que o reator contínuo (R3-59,2%).

Verifica-se que nos reatores intermitentes, durante o período de repouso, o biogás foi-se tornando mais rico em metano. Por outro lado, no reator contínuo observa-se uma tendência, embora pouco significativa, para o aumento da percentagem de metano no biogás ao longo do ensaio.

Os reatores intermitentes apresentaram variações da percentagem de metano no biogás de 54,0 a 71,0 % em reator R1 e de 51,61 a 67,42 % em reator R2. O reator contínuo apresentou variações da percentagem de metano no biogás de 52,8 a 64,0%.

Em termos de produção diária de metano, os reatores intermitentes (R1 e R2) evidenciaram, em média, maiores valores deste parâmetro (R1-3,72 e R2-3,22 L CH₄.d⁻¹) que o

reator contínuo ($R3-2,66 \text{ L CH}_4.d^{-1}$). Verificou-se, no geral, que nos reatores intermitentes, durante o período de repouso ocorreu um aumento da produção diária de metano. No reator contínuo a produção diária de metano permaneceu praticamente constante.

Os reatores intermitentes apresentaram variações de produção diária de metano de 2,11 a $7,82 \text{ L CH}_4.d^{-1}$ no reator R1 e de 1,23 a $8,09 \text{ L CH}_4.d^{-1}$ no reator R2. O reator contínuo apresentou variações da produção de metano de 1,93 a $3,07 \text{ L CH}_4.d^{-1}$.

É de referir que a falha de energia (no ciclo II) não influenciou significativamente a percentagem de metano no biogás e a produção diária de metano nos três reatores. Por outro lado, o choque de gorduras aplicado ao reator R1 no ciclo VIII, não influenciou significativamente a percentagem de mentano no biogás, no entanto pode ter contribuído para o aumento da produção de mentano no período de alimentação deste reator (com um incremento de $0,5 \text{ L CH}_4.d^{-1}$ em relação ao período de alimentação do ciclo VII).

Nos reatores intermitentes, o facto da percentagem de metano no biogás e a produção média diária de metano aumentarem no repouso poderá estar relacionado com a razão F/M (*food to microorganism ratio*) (Fang e Chui, 1993), e que é diferente no período de alimentação e no período de repouso. O período de repouso caracteriza-se por uma razão F/M bastante inferior à do período de alimentação. Como os lípidos são mais difíceis de degradar que os outros substratos simples, durante o período de alimentação os microrganismos consomem preferencialmente os substratos simples. Durante o período de repouso como ocorre uma diminuição significativa da razão F/M o que leva à diminuição de substratos simples, e por sua vez os microrganismos são expostos por um determinado período de tempo a substratos mais complexos (gorduras e AGCL) que se acumularam na biomassa durante o período de alimentação (principalmente por mecanismos de adsorção) (Hwu *et al.*, 1998) sendo forçados a consumi-los (Nadais *et al.*, 2005a; Coelho *et al.*, 2007; Nadais *et al.*, 2008; Gonçalves *et al.*, 2012; Nadais *et al.*, 2014a). A ocorrência de uma degradação superior de lípidos no período de repouso, comparativamente com o período de alimentação poderá justificar o aumento da percentagem de metano no biogás e da produção de metano, devido ao maior rendimento teórico em metano para a digestão anaeróbia destes compostos (Gujer e Zehnder, 1983).

Resumindo, constata-se que nos reatores intermitentes o período de repouso contribui para o aumento da composição de metano no biogás e da produção média diária de metano produzido nesse período. Estes resultados encontram-se concordantes com o que foi reportado por Nadais *et al.* (2006) relativos à contribuição do período de repouso na produção de metano.

Os valores obtidos da percentagem de metano no biogás e da produção média diária de metano não podem ser comparados com os valores obtidos por outros autores, uma vez que as condições de arranque, a origem das lamas iniciais, o volume do reator, o tipo de reator e os parâmetros de operação são diferentes. No entanto, e apesar de as condições de arranque dos reatores terem sido diferentes das realizadas noutros estudos, no estudo de Shin e Paik, 1990

(Tabela 1.5) obtiveram valores semelhantes da percentagem de metano no biogás (de 60%) em relação aos valores obtidos neste trabalho (de 52,8 a 71%).

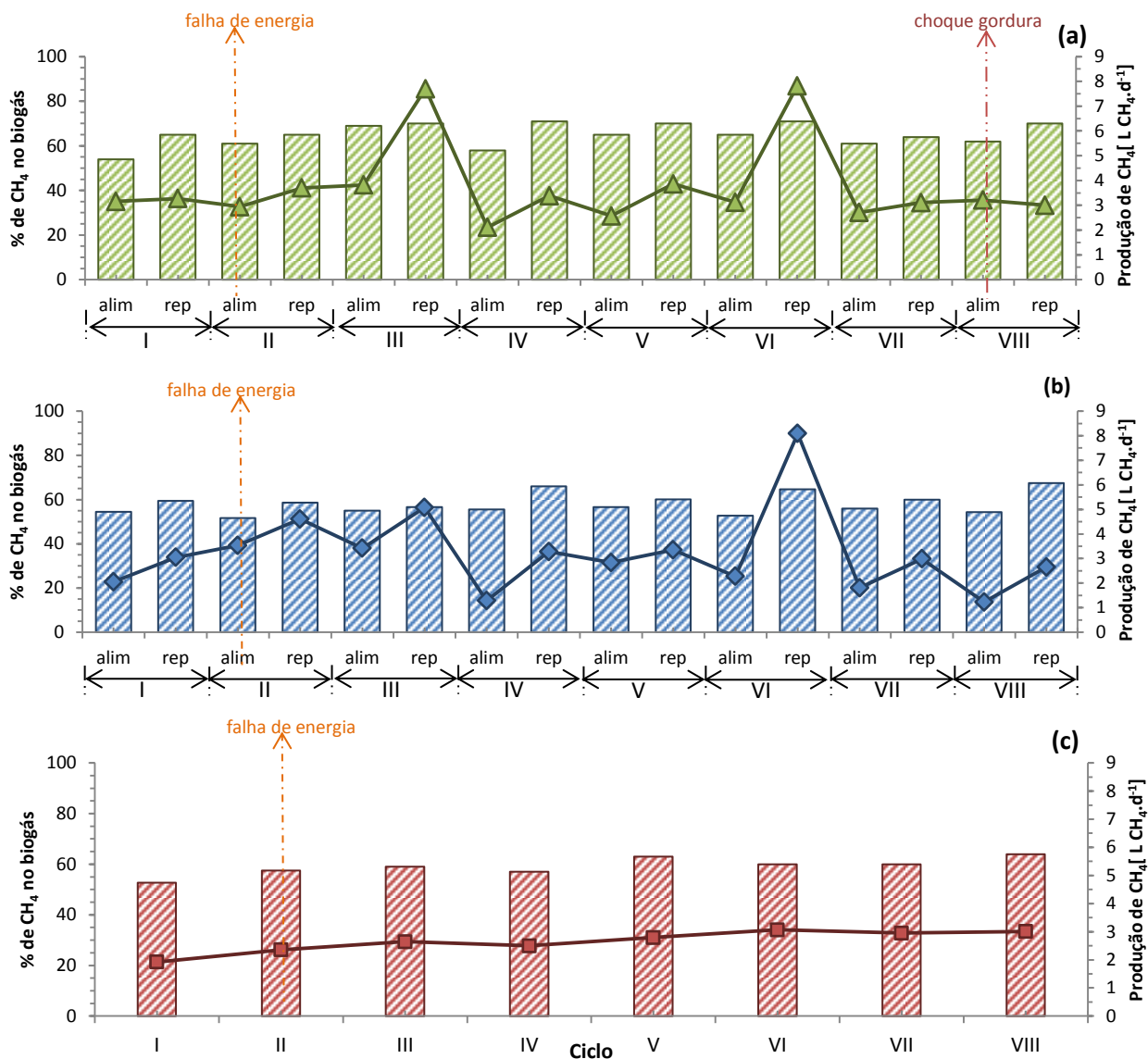


Figura 3.21 – Perfis da % de CH₄ no biogás e da produção diária de CH₄, para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c), na aplicação da Bv de 5,0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (Legenda: ■ R1: intermitente submetido ao choque de gorduras, % CH₄ no biogás; ■ R2: intermitente, % CH₄ no biogás; ■ R3: contínuo, % CH₄ no biogás; ▲ R1: intermitente submetido ao choque de gorduras, produção diária de CH₄; ◆ R2: intermitente, produção diária de CH₄; ■ R3: contínuo, produção diária de CH₄).

Embora as condições de arranque dos reatores tenham sido diferentes das realizadas noutros estudos, no estudo de Nadais *et al.*, 2006 (Tabela 1.5) obtiveram maiores valores da produção média diária de metano quer nos reatores intermitentes (de 3,1 a 21,3 L CH₄.d⁻¹) quer nos reatores contínuos (de 2,5 a 19,9 L CH₄.d⁻¹) em comparação com os valores obtidos neste ensaio (de 1,3 a 8,1 L CH₄.d⁻¹ nos reatores intermitentes e de 1,93 a 3,07 L CH₄.d⁻¹ no reator contínuo). Os menores valores da produção média diária de metano obtidos ao logo deste ensaio

em comparação com os resultados de outros estudos podem ter resultado da biomassa utilizada a qual não era adaptada ao substrato de EIL. Por essa razão obtiveram-se menores produções médias de metano.

3.2.1.9.2 Eficiência de remoção e eficiência de metanização

A evolução da eficiência média de remoção e da eficiência média de metanização ao longo de cada ciclo de operação dos reatores UASB intermitentes (R1 e R2) e contínuo (R3) com EIL apresenta-se na **Figura 3.22**.

No geral, os três reatores apresentaram evoluções semelhantes da eficiência de remoção da CQO ao longo do ensaio. No entanto, os reatores intermitentes (R1 e R2) apresentaram, em média, maiores valores da eficiência de remoção de CQO (R1-58,4 e R2-55,3%) que o reator contínuo (R3-51,3%). Estes resultados encontram-se concordantes com o que foi relatado por Nadais *et al.* (2006), que observaram uma melhoria de desempenho do reator UASB intermitente (eficiência de remoção de CQO obtida de 59 a 98%), em comparação com o reator contínuo (eficiência de remoção de CQO obtida de 53 a 99%).

É de salientar que a falha de energia (no ciclo II) não influenciou significativamente o parâmetro de eficiência de remoção da CQO nos três reatores. O choque de gorduras aplicado ao reator R1 no ciclo VIII, também não influenciou significativamente a eficiência de remoção da CQO neste reator.

Em termos médios, os reatores intermitentes (R1 e R2) evidenciaram variações da eficiência de remoção de CQO de 26,0 a 67,4 % no reator R1 e de 49,2 a 63,8 % no reator R2. O reator contínuo apresentou variações deste parâmetro de 12,8 a 85,6 %.

No geral, em termos da eficiência de metanização da CQO removida os reatores intermitentes apresentaram perfis semelhantes ao longo do ensaio. Os reatores intermitentes (R1 e R2) evidenciaram, em média, maiores valores da eficiência de metanização da CQO removida (R1-56,0 e R2-53,4%) que o reator contínuo (R3-45,9%). Este facto pode ser associado à adaptação da biomassa ao substrato que ocorre durante o período de repouso nos reatores intermitentes. Estes resultados encontram-se concordantes com o que foi relatado por Nadais *et al.* (2006), que observaram uma melhoria de desempenho do reator UASB intermitente ao nível da eficiência de metanização de CQO removida (de 65 a 88%), em comparação com a do reator contínuo (de 64 a 78%). No entanto, e apesar das condições iniciais aplicadas aos reatores terem sido diferentes dos estudos referidos na literatura (**Tabela 1.5**), os valores de eficiência de remoção de CQO obtidos no presente trabalho foram um pouco inferiores aos valores obtidos nos estudos de Nadais *et al.* (2006) e Nadais *et al.* (2014b) de 59 a 98% no reator intermitente de 53 a 90% no reator contínuo.

O aumento da eficiência de metanização da CQO removida nos reatores intermitentes resulta do aumento da produção de metano no biogás nestes reatores devido à contribuição do

período de repouso na degradação de substratos complexos (gorduras e AGCL) (Nadais *et al.*, 2005a; Coelho *et al.*, 2007; Nadais *et al.*, 2008; Gonçalves *et al.*, 2012; Nadais *et al.*, 2014a), tal como foi referido anteriormente.

No reator contínuo, durante o ciclo V observou-se um aumento de CQO solúvel no efluente tratado (**Figura 3.16**). Este fenómeno pode encontrar-se associado à flutuação da biomassa na parte superior deste reator observada neste período. Este aumento de CQO solúvel pode ter levado à redução da eficiência de remoção da matéria orgânica e ao consequente aumento da eficiência de metanização do reator R3 neste período.

No momento em que ocorreu a falha de energia (no ciclo II), os três reatores (R1, R2 e R3) evidenciaram uma diminuição da eficiência de remoção da matéria orgânica (de 12,5 % no reator R1, de 4,0% no reator R2 e de 6,7% no reator R3). Por outro lado, e no momento em que foi efetuado o choque de gorduras ao reator R1 no ciclo VIII, verificou-se um aumento da eficiência de metanização neste reator (com um incremento de 9,96%). Estes resultados encontram-se concordantes com o que foi relatado por Nadais *et al.* (2014b), que observaram uma melhoria de desempenho do reator UASB intermitente na aplicação do choque de gorduras (aumento da eficiência média de metanização de CQO removida obtida de 88 para 91%). O aumento da eficiência de metanização no reator intermitente com choque de gorduras pode ser explicado pela melhor adaptação do substrato à biomassa e por uma maior degradação de lípidos adsorvidos.

Os reatores intermitentes apresentaram variações de metanização da CQO removida de 47,6 a 68,4% no reator R1 e de 45,6 a 58,2% no reator R2. O reator contínuo apresentou variações da produção de metano de 32,4 a 85,6%.

Tal como no caso da eficiência de remoção de CQO, e apesar das condições iniciais aplicadas aos reatores terem sido diferentes dos estudos referidos na literatura (**Tabela 1.5**), os valores de eficiência de metanização da CQO removida obtidos no presente trabalho foram inferiores aos valores obtidos nos estudos de Nadais *et al.* (2006) e Nadais *et al.* (2014b) que obtiveram valores deste parâmetro no reator intermitente de 65 a 92% e no reator contínuo de 54 a 58%.

Assim, e atendendo os vários parâmetros analisados, constata-se que a falha de energia não influenciou o bom desempenho do tratamento de EIL em reatores UASB. Por outro lado, o choque de gorduras contribuiu para o aumento da conversão da matéria orgânica removida a metano.

Constata-se que ao longo do ensaio, os reatores atingiram eficiências médias de remoção de substrato (R1-58,4; R2-55,3 e R3-51,3%) mais elevadas que eficiências médias de metanização do substrato removido (R1-56,0; R2-53,4 e R3-45,9%), o que indica que ocorreu uma acumulação de matéria orgânica no leito de lamas nos três reatores. Este facto pode ser explicado pelo fenómeno de adsorção não ser acompanhado pela degradação do substrato biológico, uma vez que o processo de adsorção da matéria orgânica é mais rápido do que o processo de

degradação anaeróbia, levando a um desfasamento entre a remoção de matéria orgânica e a produção de metano. Assim, a diferença que se estabelece entre o perfil das eficiências de remoção e de metanização nos reatores intermitentes refere-se à CQO que ficou retida nos reatores durante o período de alimentação e que foi posteriormente convertida a metano durante o período de repouso.

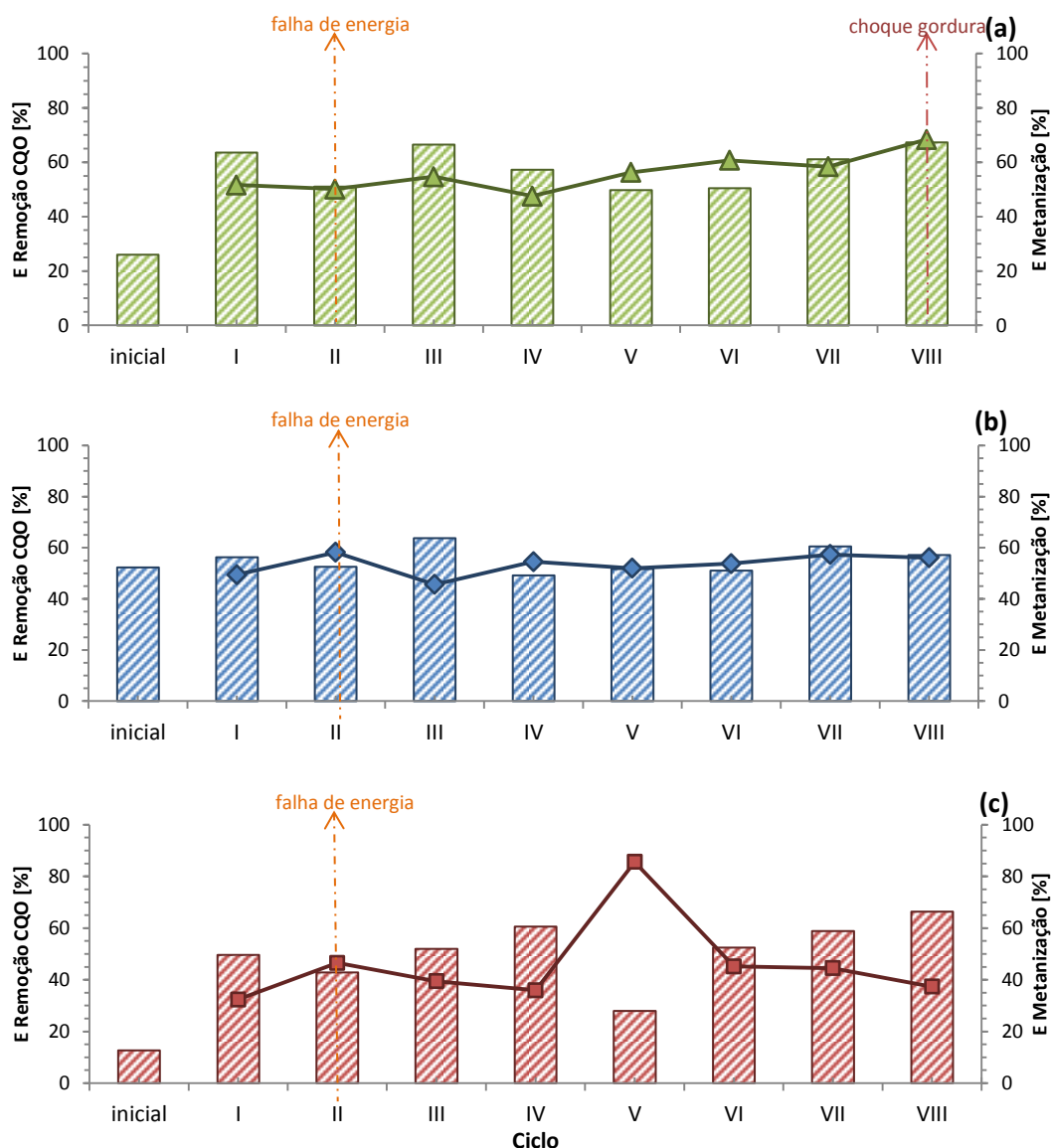


Figura 3.22 – Evolução das eficiências médias de remoção (E_R) e metanização (E_M), para o para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c), na aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ do EIL (Legenda: ■ R1: intermitente submetido ao choque de gorduras, E_R ; ■ R2: intermitente, E_R ; ■ R3: contínuo, E_R ; ▲ R1: intermitente submetido ao choque de gorduras, E_M ; ◆ R2: intermitente, E_M ; ■ R3: contínuo, E_M).

Os resultados obtidos ao longo do primeiro ensaio com EIL refletem que na aplicação da carga de $5,0 \text{ g CQO}_t.\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ o modo de operação intermitente, em especial o modo de operação

intermitente com choques de gorduras, apresenta melhor desempenho no tratamento anaeróbio de EIL que o modo de operação contínuo. Os benefícios do desempenho dos reatores no modo de operação intermitente, em especial no modo de operação intermitente com choque de gorduras resultam do aumento da percentagem da CQO removida que é convertida a metano. O aumento da eficiência de metanização da CQO removida é resultado do aumento da produção de metano no período de repouso dos reatores intermitentes. Este facto resulta da diminuição da acumulação da matéria orgânica no leito da biomassa na aplicação do modo de operação intermitente, quando comparado com o modo de operação contínuo nas mesmas condições de carga.

Esta interpretação está de acordo com o que foi relatado por diversos autores que referem o melhor desempenho do tratamento anaeróbio no modo de operação intermitente. Este facto resulta da adaptação forçada da biomassa aos substratos complexos do EIL (gorduras e AGCL) durante o período de repouso e que não são facilmente degradados durante a fase de alimentação devido à degradação preferencial e mais rápida de substratos simples nessa fase. Estes fenómenos permitem uma degradação eficiente destes substratos complexos, que não é possível de ser alcançada no modo de operação contínuo (Nadais *et al.*, 2005a). Por outro lado, o modo de operação intermitente com choques de gordura força a adaptação do substrato à biomassa e contribui para o aumento da eficiência de metanização, tal como se constatou ao longo do ensaio.

Assim, o melhor desempenho do reator intermitente com choque de gorduras deve-se por isso, a uma maior retenção da CQO durante a fase de alimentação e uma melhor metanização dessa CQO durante a fase de repouso.

3.2.2 ENSAIOS COM CARGA ORGÂNICA DE 8,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹

No segundo ensaio com o EIL investigou-se o efeito da carga orgânica de 8,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ no desempenho dos reatores. Foram operados três reatores (R4, R5 e R6) com a mesma velocidade ascensional (0,072 m.h⁻¹), a mesma temperatura (35°C) e diferentes modos de operação (R4: intermitente submetido ao choque de gorduras; R5: intermitente e R6: contínuo).

3.2.2.1 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO TOTAL (CQO_{TOTAL}) E SOLÚVEL (CQO_{SOLÚVEL}) DA ALIMENTAÇÃO

Na **Figura 3.23** apresenta-se a evolução da CQO total e solúvel da alimentação dos reatores R4, R5 e R6 do segundo ensaio com EIL.

Verifica-se que os perfis de CQO total e CQO solúvel nos três reatores apresentam pequenas variações com o decorrer do ensaio, dependendo da carga orgânica aplicada durante o período de alimentação.

No geral, o perfil de CQO da alimentação dos reatores intermitentes (R4 e R5) foi idêntico e praticamente constante, tendo-se obtido nestes reatores a concentração de CQO total próxima de $7,5 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1}$ e no reator R6 próxima de $3,5 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1}$, o que corresponde a uma carga média aplicada de $7,5$ e $7,0 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, respetivamente. Nos reatores intermitentes a CQO solúvel aproximou-se dos $6,5 \text{ g CQO}_s \cdot \text{L}^{-1}$. No reator contínuo a CQO solúvel foi próxima de $3,2 \text{ g CQO}_s \cdot \text{L}^{-1}$. Deste facto deduz-se que a maior parte da matéria orgânica presente na alimentação é solúvel existindo apenas uma pequena percentagem de matéria particulada.

Assim, o EIL utilizado no segundo ensaio com EIL adquiria uma concentração inicial de $3,5$ a $7,5 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1}$ apresentando características semelhantes às apresentadas na literatura para o EIL com concentrações da CQO_T na gama de $0,63$ a $6,50 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1}$ (Tabela 1.2).

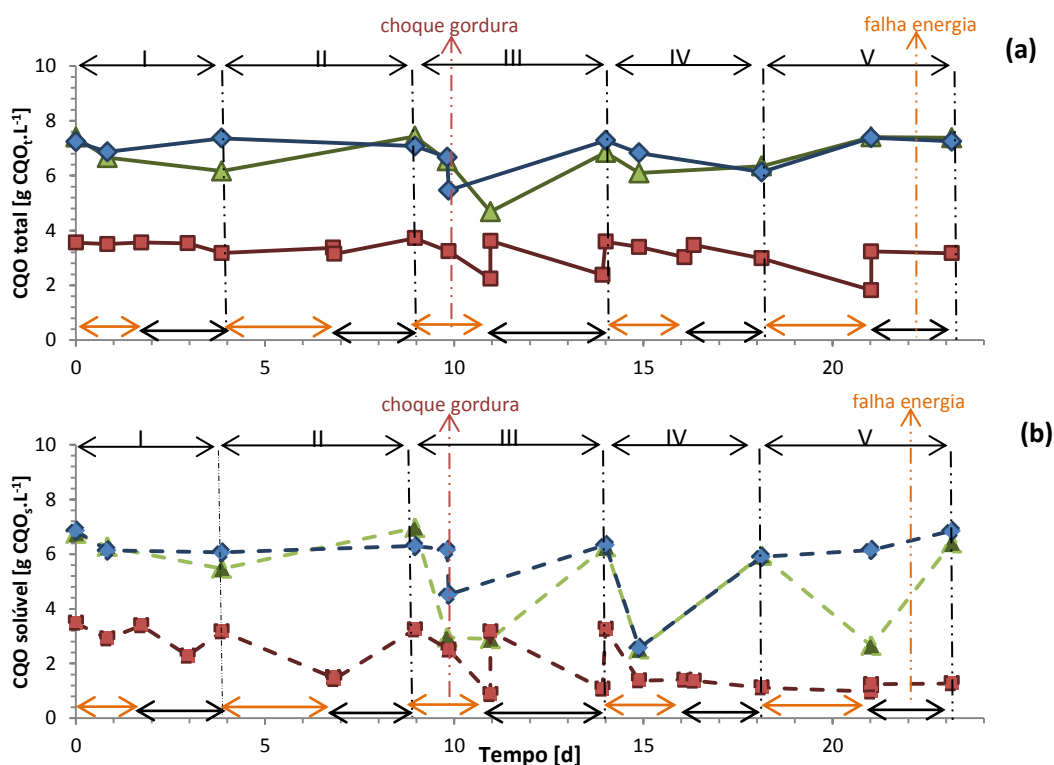


Figura 3.23 - Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) da alimentação com a aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL. (Legenda: \blacktriangle R4: intermitente submetido ao choque de gorduras; \blacklozenge R5: intermitente; \blacksquare R6: contínuo).

3.2.2.2 PH E ALCALINIDADE DA ALIMENTAÇÃO

A evolução do pH e da alcalinidade da alimentação do segundo ensaio com EIL na operação dos reatores UASB intermitentes (R4 e R5) e contínuo (R6) ao longo dos ciclos apresenta-se na **Figura 3.24**.

No geral, o perfil do pH da alimentação nos três reatores (R4, R5 e R6) foi constante ao longo do ensaio, apresentando apenas pequenas variações ao longo do ciclo (variando entre 6,87 a 8,07 em R4; entre 6,51 a 7,96 em R5 e entre 6,47 a 8,00 em R6). Assim, e tal como se verificou no primeiro ensaio com EIL, o valor do pH nos três reatores encontrou-se na gama adequada para a produção de metano (pH entre 6,4 e 7,5) (Kugelman e Chin, 1971).

Por outro lado, a evolução da alcalinidade da alimentação dos reatores operados no primeiro ensaio (R4, R5 e R6) apresentou uma tendência para a estabilidade (variando entre 0,36 a 0,47 g CaCO₃.L⁻¹ no reator R4; entre 0,42 a 0,48 g CaCO₃.L⁻¹ no reator R5 e entre 0,20 a 0,45 g CaCO₃.L⁻¹ no reator R6). Assim, e à semelhança do primeiro ensaio, constata-se que nos três reatores a alcalinidade encontrou-se abaixo dos valores recomendados por Grady *et al.* (1999) de 2,50 a 5,00 g CaCO₃.L⁻¹ para o bom desempenho do processo anaeróbio.

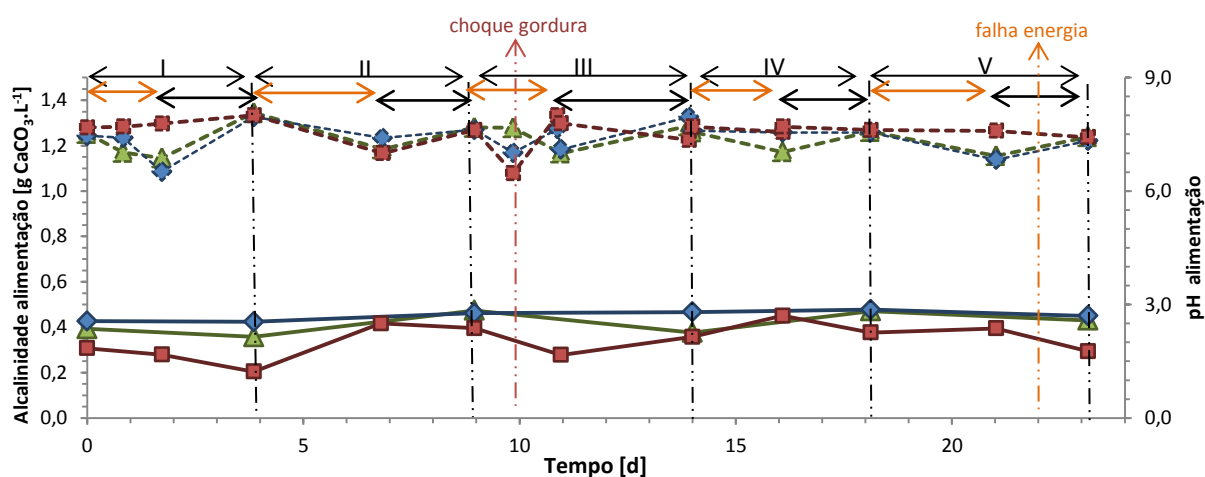


Figura 3.24 - Evolução do pH e alcalinidade da alimentação com a aplicação da Bv de 8,5 g CQO_L.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (Legenda:
 ▲ R4: intermitente submetido ao choque de gorduras, alcalinidade; ◆ R5: intermitente, alcalinidade; ■ R6: contínuo, alcalinidade;
 ▲ R4: intermitente submetido ao choque de gorduras, pH; ◆ R5: intermitente, pH; ■ R6: contínuo, pH).

3.2.2.3 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO TOTAL (CQO_{TOTAL}) E SOLÚVEL (CQO_{SOLÚVEL}) DO EFLUENTE TRATADO

A evolução da CQO total e CQO solúvel no efluente tratado do segundo ensaio com EIL na operação dos reatores UASB intermitentes (R4 e R5) e contínuo (R6) ao longo dos ciclos apresenta-se na **Figura 3.25**.

No geral os reatores intermitentes (R4 e R5) apresentaram um perfil de CQO total e solúvel do efluente tratado idêntico. Tal como no primeiro ensaio, os reatores intermitentes apresentaram maiores valores de CQO total e solúvel que o reator contínuo (R6), tal como seria de

esperar pela aplicação da maior carga nos reatores intermitentes durante o período de alimentação.

Constata-se que, tanto nos reatores intermitentes (R4 e R5) como no reator contínuo (R6), a CQO total e solúvel do efluente tratado não apresentaram grandes variações, ocorrendo uma remoção gradual da matéria orgânica ao longo do ensaio.

À semelhança do primeiro ensaio com EIL, os reatores intermitentes apresentaram, durante os períodos de repouso, um aumento da CQO solúvel em relação aos períodos de alimentação. O reator contínuo apresentou uma tendência para a estabilização da CQO solúvel, apresentando valores inferiores aos reatores intermitentes, tal como seria de esperar pela carga aplicada no período de alimentação nos reatores intermitentes. Excetua-se o dia 10 em que o reator R6 apresentou um pequeno aumento de CQO total, podendo encontrar-se relacionado com fenómenos de esfacelamento dos agregados da biomassa.

Nos reatores intermitentes a CQO total média do efluente tratado foi de 3,53 em R4 e de 3,50 g CQO_t.L⁻¹ em R5 (variando de 2,69 a 4,14 em R4 e de 2,26 a 4,88 g CQO_t.L⁻¹ em R5). No reator contínuo (R6) a CQO total média do efluente tratado foi de 1,96 (obtendo-se valores compreendidos entre 1,24 e 5,08 g CQO_t.L⁻¹).

Nos reatores intermitente a CQO solúvel média do efluente tratado foi de 2,94 em R4 e de 2,91 g CQO_s.L⁻¹ em R5 (variando de 2,23 a 3,71 em R4 e de 1,77 a 3,75 g CQO_s.L⁻¹ em R5). No reator contínuo (R6) a CQO solúvel média do efluente trado foi de 1,36 (obtendo-se valores compreendidos entre 0,91 a 1,85 g CQO_s.L⁻¹).

Estes resultados revelam que a CQO solúvel se encontra próxima da CQO total nos três reatores, refletindo pouca matéria particulada no efluente tratado.

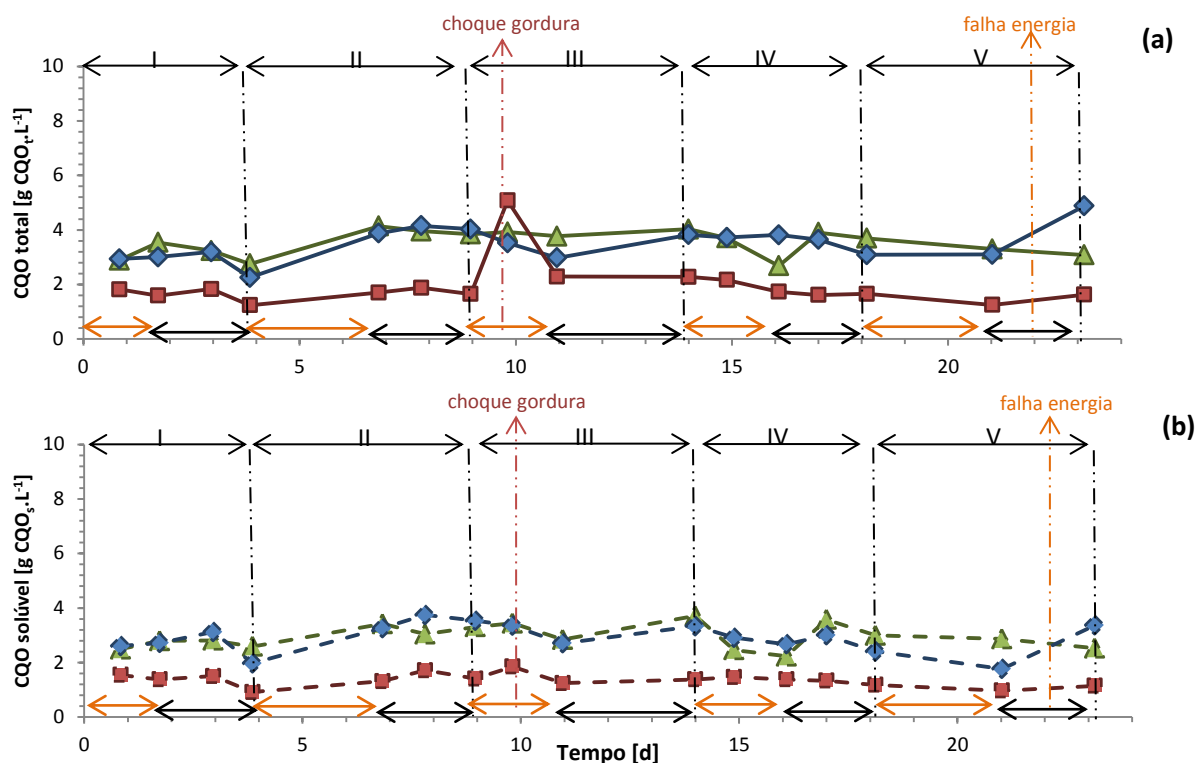


Figura 3.25 - Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) do efluente tratado com a aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO}_t \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL (Legenda: \triangle R4: intermitente submetido ao choque de gorduras; \diamond R5: intermitente; \square R6: contínuo).

3.2.2.4 PH E ALCALINIDADE DO EFLUENTE TRATADO

A evolução do pH e da alcalinidade no efluente tratado do segundo ensaio com EIL na operação dos reatores UASB intermitentes (R4 e R5) e contínuo (R6) ao longo dos ciclos apresenta-se na **Figura 3.26**.

Tal como no primeiro ensaio com EIL, o perfil da evolução do pH do efluente tratado foi, de uma forma geral, estável nos três reatores. À semelhança do primeiro ensaio, verifica-se que nos reatores intermitentes existe uma tendência para o aumento do pH durante o período de repouso.

O reator contínuo (R6) apresentou, no geral, uma tendência para a estabilização de pH. No final do ensaio os reatores R4, R5 e R6 obtiveram-se valores de pH de 7,30; 7,47 e 7,26, respetivamente. Ao longo do ensaio, os reatores apresentaram variações de pH do efluente tratado de 5,24 a 8,07 em R4; de 4,96 a 7,96 em R5 e de 6,77 a 7,34 em R6). Desta forma, no final do ensaio, o pH do efluente tratado nos três reatores encontrou-se próximo da gama adequada para a produção de metano (pH entre 6,4 e 7,5) (Kugelman e Chin, 1971).

A evolução da alcalinidade do efluente tratado dos reatores operados no segundo ensaio revelou-se um pouco irregular ao longo dos ciclos. No geral, e tal como no primeiro ensaio, os valores da alcalinidade dos reatores intermitentes foram superiores às do reator contínuo.

Nos reatores intermitentes (R4 e R5), e tal como se constatou pelo perfil do pH, durante o período de repouso ocorreu um aumento de alcalinidade nestes reatores. Esta evidência não apresentou um padrão definido, no entanto foi mais clara no perfil de alcalinidade do que no perfil de pH.

Ao longo do ensaio, os reatores apresentaram variações de alcalinidade do efluente tratado de 0,21 a 1,31 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em R4; de 0,18 a 1,47 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em R5 e de 0,44 a 1,40 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em R6. Assim, constata-se que nos três reatores (R4, R5 e R6) a alcalinidade encontrou-se abaixo dos valores recomendados por Grady *et al.* (1999) de 2,5 a 5,0 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para o bom desempenho do processo anaeróbio.

Tal como foi referido anteriormente, a explicação para os reatores intermitentes apresentarem valores de pH e alcalinidade superiores ao reator contínuo pode estar relacionada com a recirculação do efluente durante o período de repouso, uma vez que a quantidade de alcalinidade adicionada foi, no global, a mesma no modo de operação intermitente e contínuo.

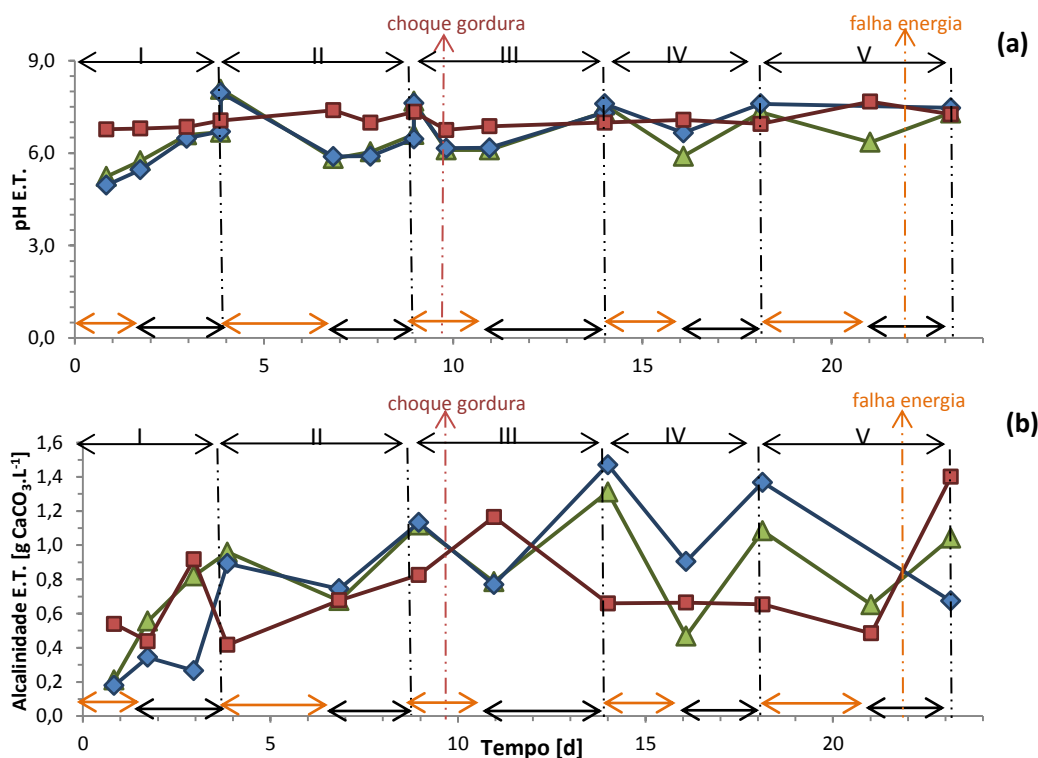


Figura 3.26 – Evolução do pH (a) e alcalinidade (b) do efluente tratado com a aplicação da Bv de 8,5 g $\text{CQO}_L\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ do EIL (Legenda: ▲ R4: intermitente submetido ao choque de gorduras; ◆ R5: intermitente; ■ R6: contínuo).

À semelhança do primeiro ensaio com EIL, ao longo do segundo ensaio verifica-se que nos reatores intermitentes, a alcalinidade do efluente tratado durante o período de repouso foi sempre superior à adicionada (entre 0,36 a 0,47 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em R4 e entre 0,42 a 0,48 g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em R5) (**Figura 3.24**), excetuando o ciclo I. A justificação para este facto e para o

aumento de valores de pH nos reatores intermitentes durante o período de repouso já foi referida anteriormente.

É de referir durante o segundo ensaio com EIL obteve-se uma estabilização mais evidente do pH em comparação com o primeiro ensaio, o que poderá refletir uma maior adaptação dos microrganismos metanogénicos ao substrato.

3.2.2.5 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

Na **Figura 3.27** apresenta-se a concentração de carbono orgânico total presente no efluente tratado dos reatores R4, R5 e R6 do segundo ensaio com EIL.

No geral os três reatores apresentaram valores de TOC constantes ao longo do ensaio. Os valores de carbono orgânico total dos reatores intermitentes foram, no geral, semelhantes e superiores aos valores de TOC do reator contínuo, tal como seria de esperar pela maior carga aplicada a estes reatores durante o período da alimentação.

A partir do quarto dia o reator contínuo apresentou valores de TOC muito próximos de zero. Por outro lado, a concentração de TOC nos reatores intermitentes aproximou-se de $0,25 \text{ g CQOs.L}^{-1}$. No entanto, e tal como foi referido anteriormente, no primeiro ensaio com EIL obtiveram-se concentrações de TOC próximas de zero a partir do décimo quinto dia. Este facto pode encontrar-se relacionado com a aplicação da maior carga aplicada no segundo ensaio (de $8,5 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) quando comparada com a carga aplicada no primeiro ensaio (de $5,0 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$).

Ao longo do ensaio, os reatores apresentaram concentrações médias de TOC do efluente tratado de $0,25 \text{ g CQOs.L}^{-1}$ em R4; de $0,25 \text{ g CQOs.L}^{-1}$ em R5 e de $0,05 \text{ g CQOs.L}^{-1}$ em R6.

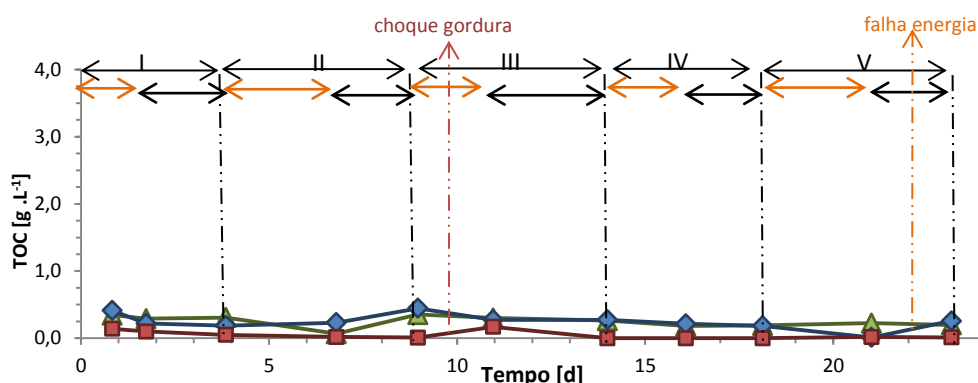


Figura 3.27 - Concentração de carbono orgânico total no efluente tratado, na aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ do EIL (Legenda: ▲ R4: intermitente submetido ao choque de gorduras; ◆ R5: intermitente; ■ R6: contínuo).

É de salientar que quando ocorreu o choque de gorduras aplicado ao reator R4 (ciclo III) não se verificaram alterações do parâmetro TOC neste reator. Por outro lado, verifica-se que a falha de energia (ciclo V) também não influenciou a concentração de TOC nos três reatores.

3.2.2.6 SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST) E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS (SSV)

Na **Figura 3.28** é possível observar o comportamento dos reatores R4, R5 e R6 em termos de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis do efluente tratado.

Ao longo dos primeiros 14 dias de ensaio verificou-se uma tendência para a estabilização da quantidade de sólidos suspensos (totais e voláteis) quer nos reatores intermitentes quer no reator contínuo.

A partir do décimo quarto dia verificam-se algumas variações de sólidos no efluente tratado dos três reatores. O reator intermitente R2 foi o que evidenciou maiores concentrações de sólidos suspensos (totais e voláteis) no efluente tratado. Este facto pode refletir uma perturbação do reator R2.

Em termos médios os reatores R4, R5 e R6 apresentaram 0,53; 1,13 e 0,47 g SST.L⁻¹ e 0,47; 0,98 e 0,40 g SSV.L⁻¹, respetivamente.

Também é de referir que à semelhança do primeiro, os três reatores apresentaram uma elevada relação de SSV/SST (de 0,82 a 1,00 em R4; de 0,82 a 0,97 em R5; e de 0,77 a 1,00 em R6), indicando que a maior quantidade dos sólidos contidos no efluente tratado se deve à matéria orgânica em suspensão, possivelmente devido a fenómenos de “washout” da biomassa.

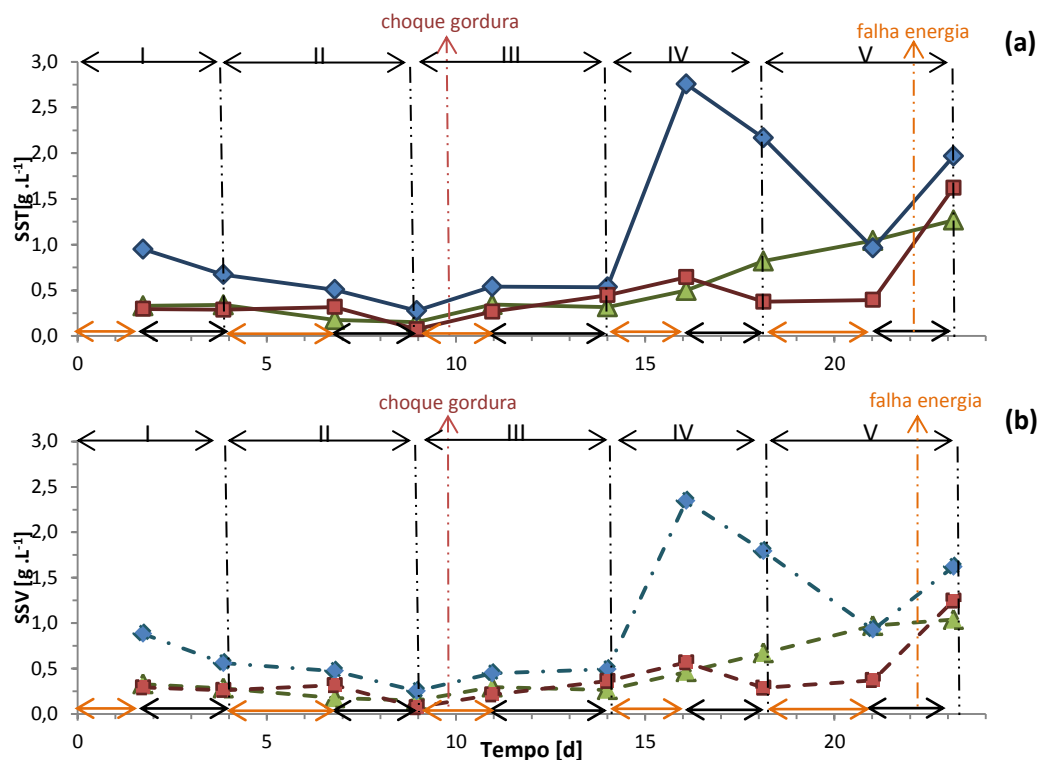


Figura 3.28 - Evolução da concentração de sólidos suspensos totais (SST) (a) e sólidos suspensos voláteis (SSV) (b) do efluente tratado com a aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ (Legenda: ▲ R4: intermitente submetido ao choque de gorduras; ◆ R5: intermitente; ■ R6: contínuo).

3.2.2.7 ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (AOV)

A evolução da concentração de AOV's totais do efluente tratado do segundo ensaio com EIL no final de cada período (alimentação e repouso) de operação dos reatores UASB intermitentes (R4 e R5) e contínuo (R6) ao longo dos ciclos operados apresenta-se na **Figura 3.29**.

Tal como no primeiro ensaio, constata-se que o perfil das curvas de AOV's totais nos reatores intermitentes (R4 e R5) foi idêntico, verificando-se durante o ensaio valores superiores de AOV's nestes reatores em relação ao reator contínuo, provavelmente devido à aplicação da carga superior nestes reatores.

Por outro lado, também se pode constatar que nos reatores intermitentes e no reator contínuo as curvas de AOV's são coerentes com as curvas de CQO solúvel (**Figura 4.9, Anexo VI**).

O choque de gorduras aplicado ao reator R4 no ciclo III não influenciou a concentração total de AOV's neste reator. Por outro lado, a falha de energia (no ciclo V) também não influenciou de forma significativa a concentração total de AOV's nos três reatores.

A **Tabela 3.5** apresenta a concentração de AOV totais nos reatores R4, R5 e R6 no efluente tratado (como mg Ac.L⁻¹).

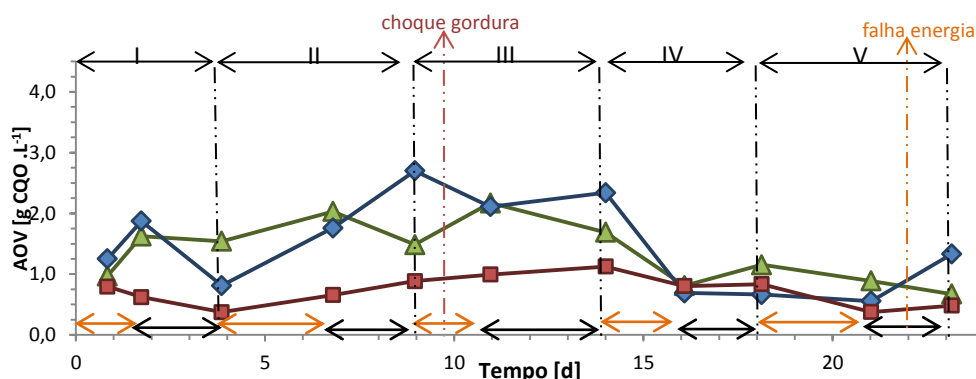


Figura 3.29 - Evolução da quantidade de AOV totais com a aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (Legenda: ▲ R4: intermitente submetido ao choque de gorduras; ◆ R5: intermitente; ■ R6: contínuo).

Pode-se constatar que nos três reatores do segundo ensaio com o EIL a concentração de AOV's totais foram inferiores ao limiar de toxicidade da concentração de AOV's totais nos sistemas anaeróbios de 3 000 mg Ac.L⁻¹ (Malina e Pohland, 1992).

Tabela 3.5 – Concentração de AOV totais no efluente tratado com a aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (como mg Ac.L⁻¹).

Reator	Média [mg Ac.L ⁻¹]	Mínimo [mg Ac.L ⁻¹]	Máximo [mg Ac.L ⁻¹]
R4	859,71 (263,72)	338,86	1298,10
R5	861,62 (421,25)	402,47	1619,01
R6	490,81(185,79)	194,96	814,15

(), desvios-padrão;

3.2.2.8 AZOTO E FÓSFORO TOTAL

No segundo ensaio com EIL as relações de carbono, azoto e fósforo (C:N:P) obtidas nos reatores R4, R5 e R6 foram de 350: (27,1-64,7): (1,9-2,2); 350: (28,8-47,8): (0,6-1,3) e 350: (47,4-71,6): (3,7-4,3) (**Tabela 3.9** e **Tabela 3.10**).

Atendendo os parâmetros físico-químicos característicos do EIL, apresentados na literatura (**Tabela 1.2**), a relação de carbono, azoto e fósforo (C:N:P) típica para este tipo de efluente é de 350:11,5:5,3.

Das relações que se obtiveram de carbono, azoto e fósforo verificou-se que no início do ensaio os reatores R4, R5 e R6 apresentaram valores de azoto superiores aos típicos do EIL e valores de fósforo total inferiores aos típicos do EIL.

Por outro lado, e à semelhança do verificado no primeiro ensaio, os reatores R4, R5 e R6 evidenciaram, ao longo do ensaio, um aumento de azoto e fósforo, atingindo-se, no final do ensaio, valores elevados de azoto e valores muito reduzidos de fósforo. Desta forma, constata-se que a relação de C:N:P obtida apresenta valores discrepantes da gama recomendada para o bom desempenho dos reatores no tratamento de efluentes em digestores anaeróbios (relação de C:N:P de 350: (3,5-35): (3,5-17,5)) (Weiland e Rozzi, 1991).

Tal como foi referido anteriormente, a elevada razão de azoto/CQO_T obtida no tratamento de EIL podem dever-se à presença dos principais constituintes deste tipo de efluente tais como a lactose, as gorduras e as proteínas (Hansen e Hwang, 1990; Ozturk *et al.*, 1993; Perle *et al.*, 1995). As proteínas quando são degradadas passam a fornecer NH₃ ao meio sendo uma fonte de azoto. Este facto justifica o aumento dos valores de azoto ao longo do ensaio em todos os reatores.

3.2.2.9 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA CQO E EFICIÊNCIA DE METANIZAÇÃO

3.2.2.9.1 Percentagem de CH₄ no biogás e produção de metano

A evolução da percentagem média de metano no biogás e da produção média diária de metano produzido pelos reatores UASB intermitentes (R4 e R5) ao longo do cada ciclo e pelo reator contínuo (R6) apresenta-se na **Figura 3.30**.

Os reatores intermitentes (R4 e R5) evidenciaram em média, maiores valores da percentagem de metano no biogás (R4-71,0 e R5-70,1%) que o reator contínuo (R6-54,9%). Estes resultados são concordantes com os obtidos no primeiro ensaio com EIL, no entanto, no segundo ensaio os reatores intermitentes apresentam maiores valores da percentagem de metano no biogás, com aumentos de 5,9% no reator intermitente com choque de gorduras e de 12,0% no reator intermitente em relação ao primeiro ensaio. Por outro lado, o reator contínuo evidenciou uma pequena diminuição da percentagem de metano no biogás de 4,3%.

À semelhança do primeiro ensaio, verifica-se que nos reatores intermitentes, durante o período de repouso, o biogás foi-se tornando mais rico em metano. Por outro lado, no reator contínuo observa-se uma tendência, embora pouco significativa, para o aumento da percentagem de metano no biogás ao longo do ensaio.

Os reatores intermitentes apresentaram variações da percentagem de metano no biogás de 67,0 a 75,5 % em R4 e de 64,5 a 74,7 % em R5. O reator contínuo apresentou variações da percentagem de metano no biogás de 53,8 a 74,3%.

Em termos de produção diária de metano, os reatores intermitentes (R4 e R5) evidenciaram, em média, maiores valores deste parâmetro (R4-5,94 e R5-5,70 L CH₄.d⁻¹) que o reator contínuo (R6-3,53 L CH₄.d⁻¹). Estes valores encontram-se concordantes com os obtidos no

primeiro ensaio com EIL, obtendo-se, nos três reatores maiores valores da produção média diária de metano no segundo ensaio, com aumentos de $2,22 \text{ L CH}_4.\text{d}^{-1}$ no reator intermitente com choque de gorduras; de $2,48 \text{ L CH}_4.\text{d}^{-1}$ no reator intermitente; e de $0,87 \text{ L CH}_4.\text{d}^{-1}$ no reator contínuo.

À semelhança do primeiro ensaio, verificou-se, no geral, que nos reatores intermitentes, durante o período de repouso ocorreu um aumento da produção diária de metano. Uma exceção foi o reator R4 no ciclo III, que no momento em que foi submetido ao choque de gorduras apresentou um aumento da produção diária de metano (no período de alimentação). No reator contínuo a produção diária de metano permaneceu praticamente constante.

Os reatores intermitentes apresentaram variações de produção diária de metano de 2,16 a $8,35 \text{ L CH}_4.\text{d}^{-1}$ no reator R4 e de 2,77 a $8,27 \text{ L CH}_4.\text{d}^{-1}$ no reator R5. O reator contínuo apresentou variações da produção de metano de 2,89 a $4,31 \text{ L CH}_4.\text{d}^{-1}$.

É de referir que a falha de energia (no ciclo V) não influenciou significativamente a percentagem de metano no biogás e a produção diária de metano nos reatores intermitentes. No entanto, o reator contínuo apresentou uma pequena redução da produção média diária de $1,62 \text{ L CH}_4.\text{d}^{-1}$. Esta diminuição pode encontrar-se associada à diminuição da temperatura de operação.

No momento de paragem dos reatores não se verificaram alterações significativas da percentagem de metano no biogás nos três reatores. No entanto, todos os reatores apresentaram uma redução significativa da produção média diária de biogás, com reduções de 6,57 em R4; de 6,98 em R5 e de $2,50 \text{ L CH}_4.\text{d}^{-1}$ em R6. Constata-se que o reator contínuo foi o que apresentou valores mais baixos de produção de metano no momento de paragem dos reatores. O facto do reator contínuo não apresentar a produção de biogás no período de paragem pode estar relacionado com a acumulação de CQO sobre a biomassa neste reator como também com a população deficiente do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae* responsável pela degradação de AGCL.

Por outro lado, o choque de gorduras aplicado ao reator R4 no ciclo III, não influenciou significativamente a percentagem de metano no biogás, no entanto pode ter contribuído para o aumento da produção de metano no período de alimentação deste reator (com um incremento de $3,46 \text{ L CH}_4.\text{d}^{-1}$ em relação ao período de alimentação do ciclo II). Estes resultados são concordantes com os obtidos no primeiro ensaio com EIL, em que se verificou uma melhoria da produção média de metano na aplicação do choque de gorduras. Nos estudos realizados por Nadais *et al.*, 2014b, no modo operação intermitente com choques de gorduras obtiveram-se produções médias de metano de $24,0 \text{ L CH}_4.\text{d}^{-1}$, sendo superiores às obtidas no presente estudo (de $6,06 \text{ L CH}_4.\text{d}^{-1}$).

Resumindo, constata-se que nos reatores intermitentes o período de repouso contribui para o aumento da composição de metano no biogás e da produção média diária de metano produzido nesse período. Estes resultados são concordantes com o que foi reportado por Nadais

et al. (2006) relativos à contribuição do período de repouso na produção de metano. A explicação para esta tendência durante o período de repouso nos reatores intermitentes já foi referida anteriormente.

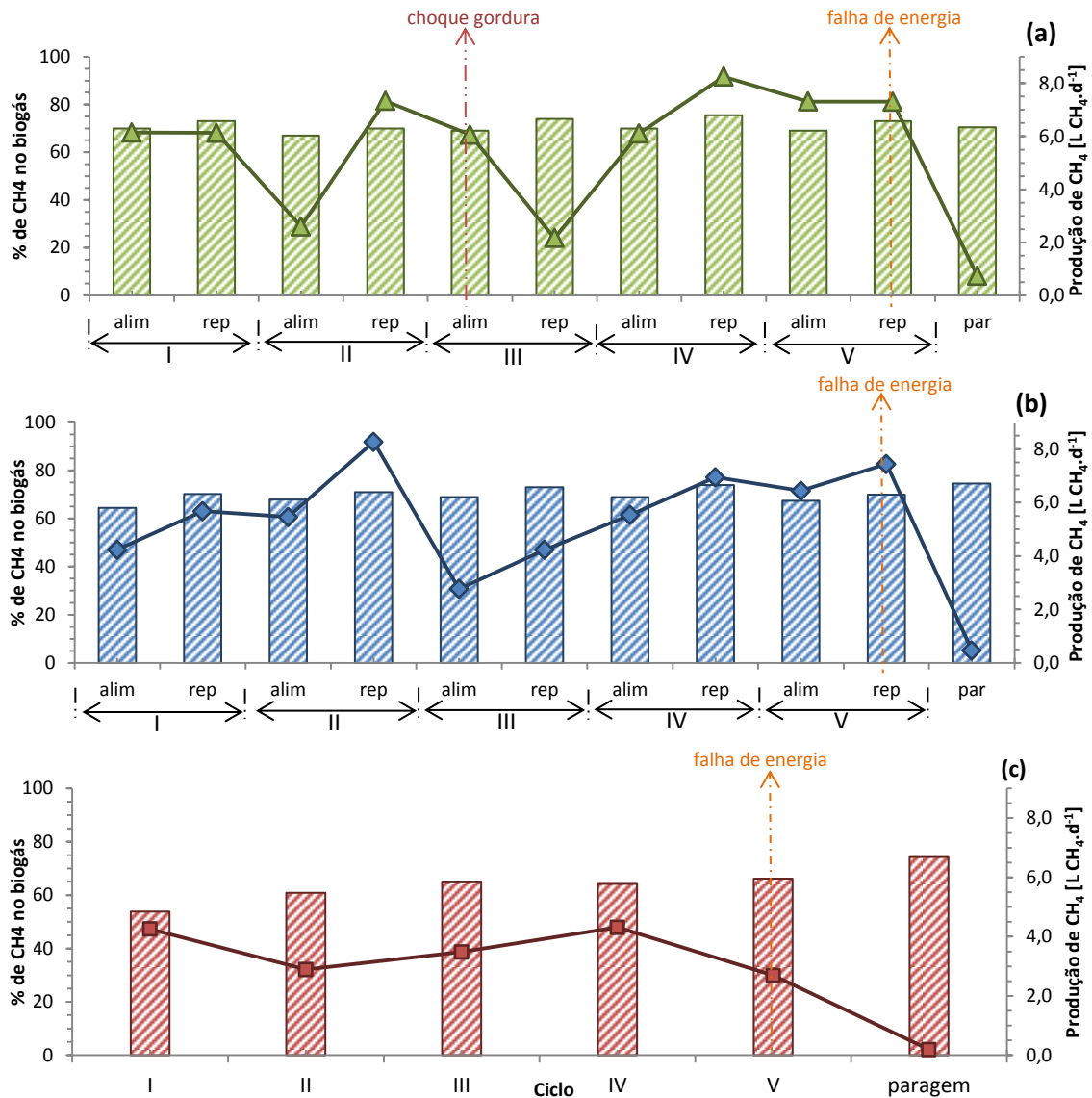


Figura 3.30 – Perfis da % de CH₄ no biogás e da produção diária de CH₄, para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c), na aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (Legenda: ■ R4: intermitente submetido ao choque de gorduras, % CH₄ no biogás; ■ R5: intermitente, % CH₄ no biogás; ■ R6: contínuo, % CH₄ no biogás; —▲— R4: intermitente submetido ao choque de gorduras, produção diária de CH₄; —◆— R5: intermitente, produção diária de CH₄; —■— R6: contínuo, produção diária de CH₄).

Tal como no primeiro ensaio, os valores obtidos da percentagem de metano no biogás e da produção média diária de metano não podem ser comparados com os valores obtidos por outros autores, uma vez que as condições de arranque, a origem das lamas iniciais, o volume do reator, o tipo de reator e os parâmetros de operação são diferentes. No entanto, e apesar de as condições de arranque dos reatores terem sido diferentes das realizadas noutros estudos, no

estudo de Shin e Paik, 1990 (**Tabela 1.5**) obtiveram valores semelhantes da percentagem de metano no biogás (de 60%) em relação aos valores obtidos neste ensaio (de 53,8 a 75,5%).

Relativamente às produções de metano, e embora as condições de arranque dos reatores tenham sido diferentes das realizadas noutros estudos, no estudo de Nadais *et al.*, 2006 (**Tabela 1.5**) obtiveram-se valores da produção média diária de metano nos reatores intermitentes de 3,1 a 21,3 L CH₄.d⁻¹ e nos reatores contínuos de 2,5 a 19,9 L CH₄.d⁻¹. Pode-se constatar que os valores obtidos neste trabalho foram concordantes com os resultados obtidos por Nadais *et al.*, 2006, obtendo-se valores médios da produção de metano de 5,70 a 5,94 L CH₄.d⁻¹ nos reatores intermitentes e de 3,53 L CH₄.d⁻¹ no reator contínuo. O aumento da produção de metano nos três reatores durante o segundo ensaio em comparação com o primeiro ensaio, poderá ter resultado da adaptação da biomassa ao EIL, sendo este aumento mais evidenciado nos reatores intermitentes.

3.2.2.9.1 Eficiência de remoção e eficiência de metanização

A evolução da eficiência média de remoção e da eficiência média de metanização ao longo de cada ciclo de operação dos reatores UASB intermitentes (R4 e R5) e contínuo (R5) com EIL apresenta-se na **Figura 3.31**.

No geral, os três reatores apresentaram evoluções semelhantes da eficiência de remoção da CQO ao longo do ensaio. No entanto, os reatores intermitentes (R4 e R5) apresentaram, em média, maiores valores da eficiência de remoção de CQO (R4-55,7 e R5-60,4%) que o reator contínuo (R6-56,9%). Estes resultados encontram-se concordantes com o que foi relatado por Nadais *et al.* (2006), que observaram uma melhoria de desempenho do reator UASB intermitente (eficiência de remoção de CQO obtida de 59 a 98%), em comparação com o reator contínuo (eficiência de remoção de CQO obtida de 53 a 99%). Atendendo os valores obtidos no primeiro ensaio da eficiência de remoção de CQO, constata-se que durante o segundo ensaio os reatores intermitente e contínuo evidenciaram um pequeno aumento deste parâmetro (com incrementos de 5,1 e 5,6, respetivamente). O reator intermitente com choque de gorduras apresentou uma pequena redução deste parâmetro (de 2,7%).

É de salientar que o choque de gorduras aplicado ao reator R4 no ciclo III, não influenciou significativamente a eficiência de remoção da CQO neste reator. A falha de energia (no ciclo V) também não influenciou significativamente o parâmetro de eficiência de remoção da CQO nos três reatores.

Em termos médios, os reatores intermitentes (R4 e R5) evidenciaram variações da eficiência de remoção de CQO de 44,5 a 66,3 % no reator R4 e de 52,7 a 71,1 % no reator R5. O reator contínuo apresentou variações deste parâmetro de 50,8 a 62,2 %.

No geral, em termos da eficiência de metanização da CQO removida os reatores intermitentes apresentaram perfis semelhantes ao longo do ensaio. Os reatores intermitentes (R4

e R5) evidenciaram, em média, maiores valores da eficiência de metanização da CQO removida (R4-69,3 e R5-60,7%) que o reator contínuo (R6-43,9%). Este facto pode encontrar-se associado à adaptação da biomassa ao substrato que ocorre durante o período de repouso nos reatores intermitentes. Estes resultados são concordantes com o que foi relatado por Nadais *et al.* (2006), que observaram uma melhoria de desempenho do reator UASB intermitente ao nível da eficiência de metanização de CQO (de 65 a 88%), em comparação com a do reator contínuo (de 64 a 78%). No entanto, e apesar das condições iniciais aplicadas aos reatores terem sido diferentes dos estudos referidos na literatura (**Tabela 1.5**), os valores de eficiência de remoção de CQO obtidos no presente trabalho foram um pouco inferiores aos valores obtidos nos estudos de Nadais *et al.* (2006) e Nadais *et al.* (2014b) de 59 a 98% no reator intermitente de 53 a 90% no reator contínuo. Atendendo os valores obtidos no primeiro ensaio da eficiência de metanização de CQO removida, constata-se que durante o segundo ensaio os reatores intermitentes evidenciaram um aumento deste parâmetro (com incrementos de 13,3 e 7,3%, respetivamente). O reator contínuo apresentou uma pequena redução deste parâmetro (de 2,0%).

O aumento da eficiência de metanização da CQO removida nos reatores intermitentes pode ser explicado pela adaptação da biomassa ao substrato nestes reatores.

No momento em que foi efetuado o choque de gorduras ao reator R4 no ciclo III, verificou-se um aumento da eficiência de metanização neste reator (com um incremento de 4,08%). Estes resultados são concordantes com o que foi relatado por Nadais *et al.* (2014b), que observaram uma melhoria de desempenho do reator UASB intermitente na aplicação do choque de gorduras (aumento da eficiência média de metanização de CQO removida obtida de 88 para 91%). O aumento da eficiência de metanização no reator intermitente com choque de gorduras pode ser explicado pelo melhoramento da adaptação do substrato à biomassa e uma maior degradação de lípidos adsorvidos.

No momento em que ocorreu a falha de energia (no ciclo V), os três reatores (R4, R5 e R6) evidenciaram uma diminuição da eficiência de metanização da matéria orgânica removida (de 6,3% no reator R4, de 3,7% no reator R5 e de 7,1% no reator R6).

Os reatores intermitentes apresentaram variações de metanização da CQO removida de 63,3 a 76,3% no reator R4 e de 56,8 a 60,5% no reator R5. O reator contínuo apresentou variações de metanização da CQO removida de 37,1 a 48,2%.

Tal como no caso da eficiência de remoção de CQO, e apesar das condições iniciais aplicadas aos reatores terem sido diferentes dos estudos referidos na literatura (**Tabela 1.5**), os valores de eficiência de metanização da CQO removida obtidos no presente trabalho foram um pouco inferiores aos valores obtidos nos estudos de Nadais *et al.* (2006) e Nadais *et al.* (2014b) que obtiveram valores deste parâmetro no reator intermitente de 65 a 92% e no reator contínuo de 54 a 58%.

Assim, e atendendo os vários parâmetros analisados, constata-se que a falha de energia pode ter influenciado o bom desempenho do tratamento de EIL em reatores UASB em termos de conversão da matéria orgânica removida a metano. Por outro lado, o choque de gorduras contribuiu para o aumento da conversão da matéria orgânica removida a metano.

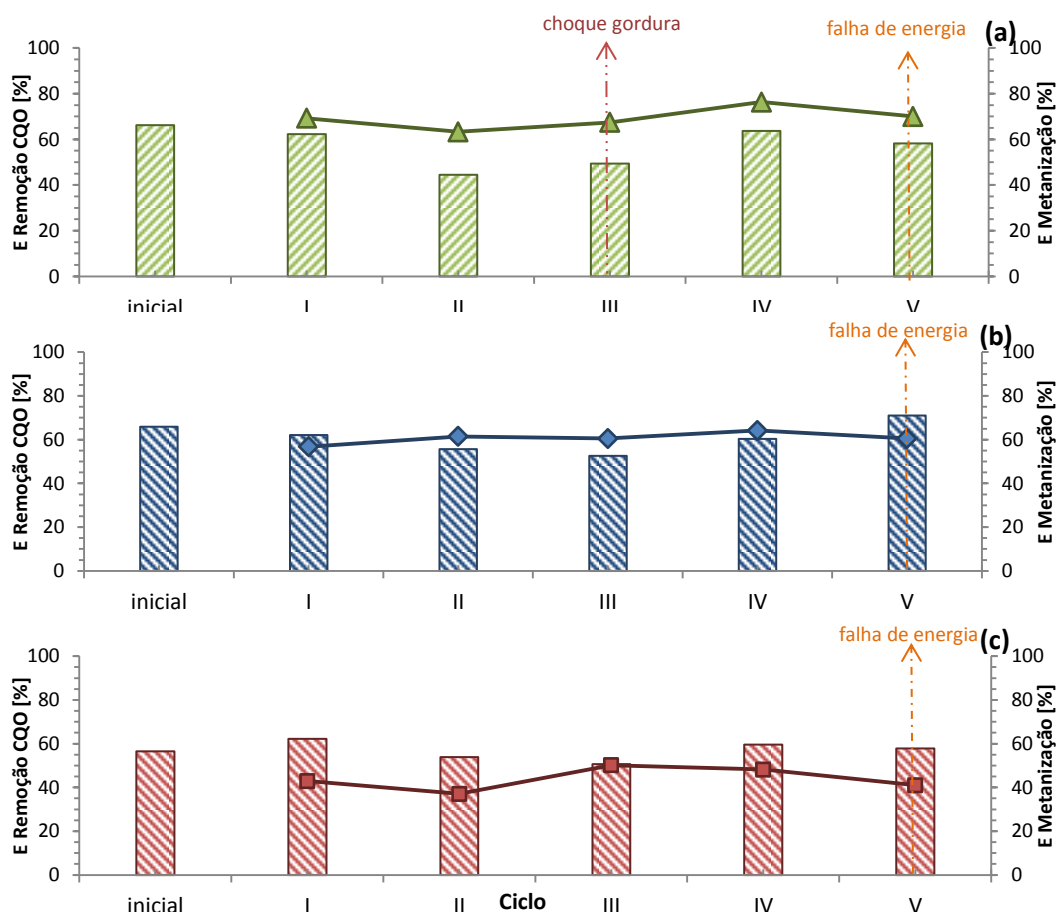


Figura 3.31– Evolução das eficiências médias de remoção (E_R) e metanização (E_M), para o para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c), na aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do EIL (Legenda: R4: intermitente submetido ao choque de gorduras, E_R ; R5: intermitente, E_R ; R6: contínuo, E_R ; R4: intermitente submetido ao choque de gorduras, E_M ; R5: intermitente, E_M ; R6: contínuo, E_M).

Os resultados obtidos ao longo do primeiro e segundo ensaio com EIL refletem que na aplicação da carga de $8,5 \text{ g CQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ o modo de operação intermitente, em especial o modo de operação intermitente com choques de gorduras, apresenta melhor desempenho no tratamento anaeróbio de EIL que o modo de operação contínuo. Os benefícios do desempenho dos reatores no modo de operação intermitente, em especial no modo de operação intermitente com choque de gorduras resultam do aumento da percentagem da CQO removida que é convertida a metano. O aumento da eficiência de metanização da CQO removida é resultante do aumento da produção de metano no período de repouso dos reatores intermitentes. Este facto resulta da diminuição da

acumulação da matéria orgânica no leito da biomassa na aplicação do modo de operação intermitente, quando comparado com o modo de operação contínuo nas mesmas condições de carga.

3.2.2.10 DETERMINAÇÃO DA BIOMASSA CONTIDA NOS REATORES

A quantidade de biomassa inicial, desenvolvida e final obtida ao longo do segundo ensaio com o EIL para os reatores intermitentes e contínuo apresenta-se na **Figura 3.32**

Constata-se que o reator intermitente submetido ao choque de gorduras apresentou maior quantidade de biomassa desenvolvida ao longo do segundo ensaio obtendo 63,32 g de SSV. No reator intermitente obteve-se 16,35 g SSV e no reator contínuo 11,85 g SSV. Assim, constata-se que o reator contínuo foi o que apresentou menor capacidade de desenvolvimento da biomassa. Por outro lado, verifica-se que nos três reatores a biomassa desenvolvida foi superior à biomassa final. Este fato pode ser explicado pela saída de biomassa no efluente tratado nos três reatores.

Das diferenças significativas que se verificam da biomassa final nos reatores intermitente com choque de gorduras (52,08 g SSV), no reator intermitente (12,85 g SSV) e no reator contínuo (8,03 g SSV) constata-se que nos reatores: intermitente e no reator contínuo não se procedeu à quantificação total e real da biomassa final do ensaio. Nos reatores intermitente e contínuo verificou-se uma camada de biomassa na parte superior dos reatores resultante de fenómenos de flutuação da biomassa, enquanto no reator intermitente com choque de gorduras verificou-se a ausência da flutuação de biomassa. Tal como foi referido anteriormente, a biomassa final total foi quantificada a partir dos quatro pontos de amostragem na parte inferior do reator UASB. Assim, nos reatores intermitente e contínuo, onde se verificou a flutuação da biomassa, não foi possível quantificar a biomassa final e biomassa desenvolvida real uma vez que esta se encontrava na parte superior do reator, resultando em valores muito menores deste parâmetro em comparação com o reator intermitente com choque de gorduras. Os fenómenos de flutuação de biomassa são considerados como um dos dois principais problemas resultantes do tratamento de EIL nos reatores UASB (Rinzema, 1988; Hwu, 1997).

A flutuação da biomassa deve-se à acumulação conjunta dos substratos complexos (proteínas e gorduras) e bolhas de biogás gerados sobre a superfície dos agregados da biomassa. Como consequência deste fenómeno ocorre o encapsulamento de alguns flocos de biomassa por agregados de cor branca e a diminuição da densidade dos mesmos, tornando-os leves e flutuantes. Este fator leva ao fenómeno de “washout” da biomassa por ascensão da biomassa à seção superior do reator (Rinzema, 1988, Perle *et al.*, 1995; Hwu, 1997, Hwu *et al.*, 1998,).

O modo de operação intermitente leva à redução da acumulação de matéria orgânica no seio da biomassa e à diminuição de problemas resultantes dessa acumulação, tal como é relatado por diversos autores (Rinzema *et al.*, 1993; Nadais, 2002; Nadais *et al.*, 2006) e resultando na

formação de biomassa ativa conducente à melhor degradação de AGCL (Nadais *et al.*, 2006; Cavaleiro *et al.*, 2008).

Assim, constata-se que o reator intermitente com choque de gorduras foi o que apresentou maior capacidade de adaptação da biomassa ao EIL evidenciando maior capacidade de melhorar a sedimentabilidade da biomassa com características de resistência ao fenómeno de flutuação verificados nos reatores intermitente e contínuo.

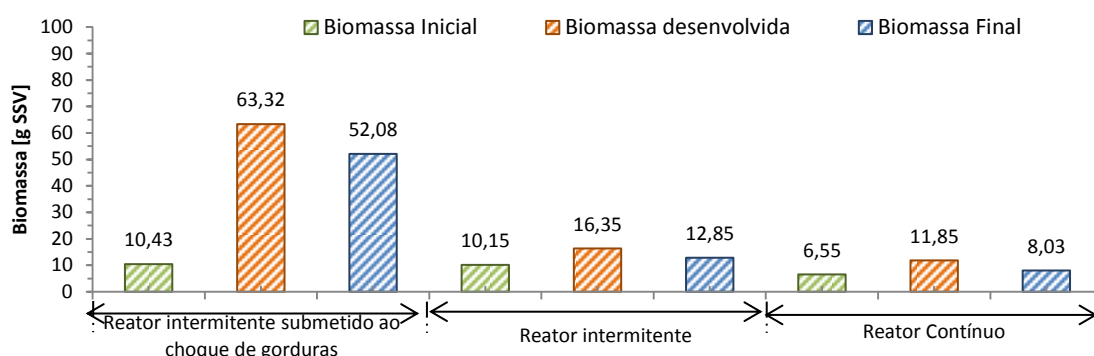


Figura 3.32 – Evolução da biomassa inicial, desenvolvida e final obtida para os diferentes modos de operação, na aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ do EIL.

3.2.3 BIODEGRADABILIDADE DO EIL

A **Figura 3.33** apresenta a biodegradabilidade obtida para os reatores R1, R2, R3, R4, R5 e R6 dos ensaios com EIL.

Constata-se no geral, que os maiores valores de biodegradabilidade foram atingidos nos reatores intermitentes (modo de operação intermitente com choque de gorduras de 46,1 a 48,7% e reator intermitente de 34,7 a 43,1%) em comparação com o reator contínuo (de 26,2 a 28,9%). Dos reatores intermitentes o reator intermitente com choque de gorduras foi o que apresentou maior biodegradabilidade refletindo uma maior adaptação da biomassa ao substrato e uma maior degradação de lípidos adsorvidos.

Por outro lado, e analisando os valores da biodegradabilidade do primeiro e segundo ensaio, constata-se que os reatores operados a mesma velocidade ascensional ($0,072 \text{ m.h}^{-1}$) e a mesma temperatura (35°C) apresentaram melhorias da biodegradabilidade com a aplicação da carga mais elevada (de $8,5 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) apresentando aumentos de 2,6% no reator intermitente submetido ao choque de gorduras, de 8,4% no reator intermitente e de 2,5% no reator contínuo. Por outro lado, e analisando os diferentes modos de operação pode-se verificar que o reator intermitente submetido ao choque de gorduras apresentou maior biodegradabilidade nos dois

ensaios atingindo 46,1 % na aplicação da carga de 5,0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ e 48,7% na aplicação da carga de 8,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹.

Desta forma, as condições ótimas para a maximização da biodegradabilidade correspondem ao modo de operação intermitente com choque de gorduras e à carga orgânica de 8,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹.

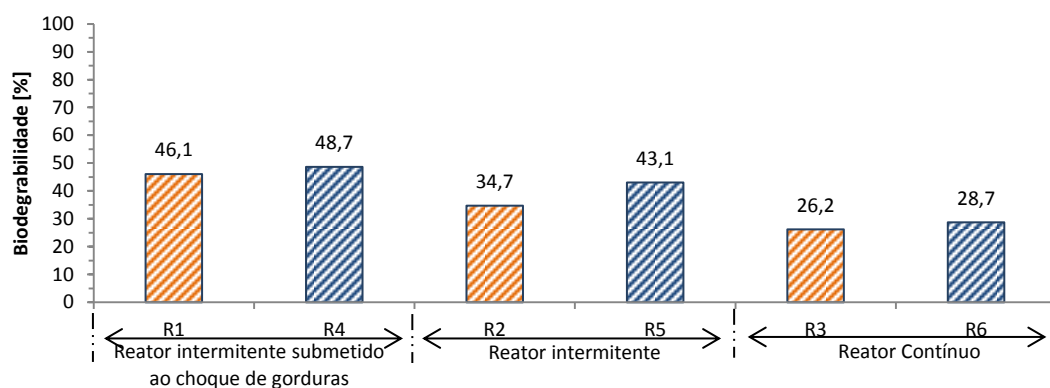


Figura 3.33 – Biodegradabilidade obtida nos ensaios com EIL.

3.2.4 RESULTADOS DO MÉTODO FISH

Com a aplicação do método *FISH* monitorizou-se a composição da biomassa microbiana em termos da abundância relativa do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae*. A **Figura 3.34** apresenta os resultados da percentagem relativa do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae* na biomassa inoculada e na biomassa final resultante do primeiro e segundo ensaios com EIL no modo de operação intermitente com choque de gorduras, intermitente e contínuo.

Verificou-se que o modo de operação intermitente apresentou maior percentagem relativa do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae* no primeiro e segundo ensaio, em comparação com o reator contínuo. Do modo de operação intermitente, o modo de operação intermitente com choque de gorduras evidenciou uma maior percentagem de microrganismos deste grupo atingindo, no final do segundo ensaio, 20% da contagem total de microrganismos.

No geral, o modo de operação intermitente com choque de gorduras apresentou um aumento da percentagem relativa do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae* no primeiro e segundo ensaio. Os modos de operação intermitente e contínuo evidenciaram uma diminuição da percentagem deste grupo microbiano no primeiro ensaio (0,02 e 0,10%, respetivamente), sendo esta redução mais evidente no modo de operação contínuo.

No segundo ensaio os três modos de operação apresentaram aumentos da percentagem relativa do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae*, com aumentos de 0,07; 0,04 e 0,01 % nos

modos de operação intermitente com choque de gorduras, intermitente e contínuo. Este facto pode encontrar-se associado à adaptação da biomassa ao substrato.

Dos resultados obtidos da eficiência de metanização com EIL (**Figura 3.22 e Figura 3.31**) verificou-se a maximização deste parâmetro no modo de operação intermitente com choque de gorduras. Assim, constata-se que os resultados obtidos da percentagem relativa do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae* encontram-se concordantes com os resultados obtidos da eficiência de metanização, o que reflete a importância deste grupo microbiano para a degradação anaeróbia de substratos gordos e a conversão destes substratos a metano.

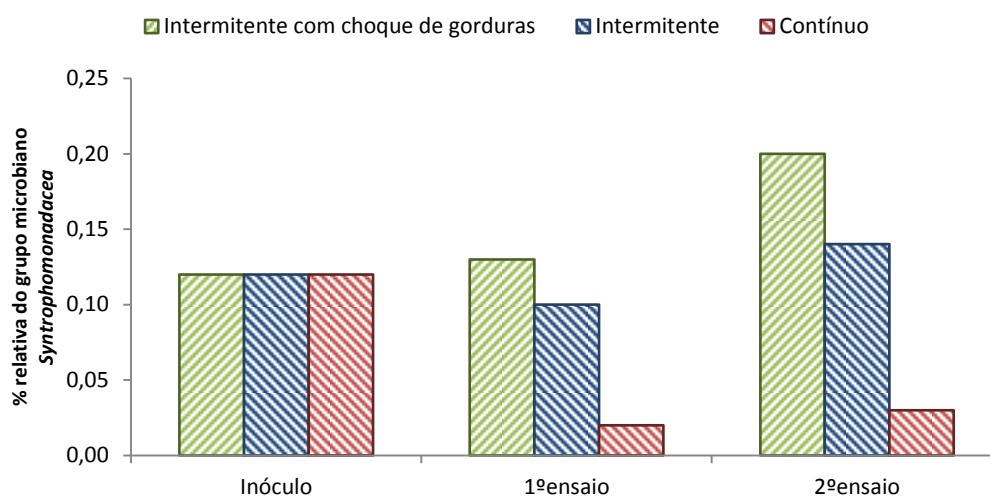


Figura 3.34 – Percentagem relativa do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae* na contagem de microrganismos totais.

3.2.5 TABELAS RESUMO DOS ENSAIOS COM EIL

Nas tabelas **Tabela 3.6**; **Tabela 3.7**; **Tabela 3.8**; **Tabela 3.9** e **Tabela 3.10** apresentam-se os principais resultados obtidos do ensaio com EIL.

Tabela 3.6 - Resumo dos resultados obtidos do reator R1 durante o primeiro ensaio com o EIL.

Parâmetro	Unidade	R1							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$C_{in}=CQO_T$ alim.	$g\ CQO_T.L^{-1}$	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Bv	$g\ CQO_T.L^{-1}.d^{-1}$	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Q	$L.h^{-1}$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Va	$m.h^{-1}$	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072
T	$^{\circ}C$	35	35	35	35	35	35	35	35
pH da alim	-	6,76 (0)	6,98 (0,14)	6,61 (0,23)	6,72 (0,42)	7,34 (0,08)	7,48 (0,28)	7,54 (0)	7,4 (0,31)
Alcalinidade da alim.	$g\ CaCO_3.L^{-1}$	0,150	0,143	0,184	0,221	0,321	0,338	0,385	0,294
Conc. lípidos	$g.L^{-1}$	0,433	0,433	0,433	0,433	0,433	0,433	0,433	0,866
CQO_T do E.T.	$g.L^{-1}$	3,52 (1,48)	3,63 (0,53)	2,79 (0,73)	4,14 (1,59)	3,21 (0,18)	2,81 (0,62)	2,84 (0,33)	2,76 (0,3)
$C_{out}=CQO_s$ do E.T	$g.L^{-1}$	3,05 (1,21)	3,25 (0,58)	2,59 (0,69)	2,58 (0,39)	2,76 (0,31)	2,42 (0,41)	2,10 (0,19)	1,54 (0,31)
pH do E.T	-	5,9 (1,25)	5,68 (0,76)	5,52 (1,07)	5,8 (0,95)	6,33 (0,8)	6,29 (0,74)	7,29 (0,00)	6,89 (0,48)
Alcalinidade do E.T	$g\ CaCO_3.L^{-1}$	0,3 (0,18)	0,55 (0,38)	0,28 (0,23)	0,46 (0,28)	0,69 (0,35)	0,56 (0,27)	0,7 (0,00)	0,56 (0,28)
P_{Total}	$g.L^{-1}$	$12,431 \times 10^{-3}$	-	-	-	-	-	-	$18,944 \times 10^{-3}$
N-TKN	$g.L^{-1}$	$380,982 \times 10^{-3}$	-	-	-	-	-	-	$414,598 \times 10^{-3}$
C:N:P	$g\ CQO_t.g\ N^{-1}.g\ P^{-1}$	350:24,6:0,8	-	-	-	-	-	-	350:46,8:2,1
Volume CH_4	$L\ CH_4.Ciclo^{-1}$	15,6835	13,7478	26,75724	14,29025	12,81745	26,9832	12,3216	21,30725
CH_4 no biogás	%	59,5 (7,78)	63,0 (2,83)	69,5 (0,71)	64,5 (9,19)	67,5 (3,54)	68 (4,24)	62,5 (2,12)	66 (5,66)
Produção diária CH_4	$L\ CH_4.d^{-1}$	3,22 (0,08)	3,32 (0,53)	5,76 (2,75)	2,75 (0,9)	3,21 (0,91)	5,47 (3,32)	2,91 (0,28)	3,1 (0,15)
E_R média	%	63,63	51,10	66,53	57,26	49,80	50,50	61,12	67,41
E_M média	%	51,62	50,14	54,70	47,57	56,28	60,71	58,40	68,36

(), desvios-padrão

(continuação da tabela anterior)

Parâmetro	Unidade	R1							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Biodegradabilidade	(g CQO-CH ₄ . g CQO _t ⁻¹)×100	46,08	46,08	46,08	46,08	46,08	46,08	46,08	46,08
AOV _T do efluente tratado	g CQO.L ⁻¹	1,094(0,582)	1,714(0,189)	1,605(0,441)	1,199(0,263)	1,269(0,269)	1,208(0,15)	0,674(0,202)	0,499(0,019)
Ácido acético	g CQO.L ⁻¹	0,481(0,168)	0,54(0,064)	0,462(0,067)	0,31(0,01)	0,448(0,096)	0,446(0,136)	0,315(0,074)	0,333(0,007)
Ácido propiónico		0,119(0,091)	0,558(0,049)	0,564(0,142)	0,325(0,094)	0,211(0,026)	0,322(0,062)	0,269(0,118)	0,132(0,006)
Ácido <i>iso</i> -butírico		0,023(0,03)	0,063(0,039)	0,048(0,047)	0,052(0,034)	0,06(0,017)	0,186(0,004)	0,044(0,006)	0,017(0,001)
Ácido n-butírico		0,413(0,311)	0,256(0,07)	0,208(0,034)	0,104(0,001)	0,087(0,009)	0,112(0,054)	0,004(0,002)	0,003(0,00)
Ácido <i>iso</i> -valérico		0,038(0,036)	0,1(0,07)	0,108(0,11)	0,228(0,23)	0,282(0,162)	0,135(0,004)	0,039(0,007)	0,014(0,006)
Ácido n- valérico		0,006(0,007)	0,171(0,035)	0,198(0,105)	0,165(0,108)	0,179(0,007)	0,006(0,001)	0,00 (0,000)	0,00 (0,000)
Ácido capróico		0,015(0,008)	0,026(0,002)	0,016(0,005)	0,015(0,005)	0,002(0,001)	0,001(0,001)	0,003(0,004)	0,00 (0,000)

(), desvios-padrão

Tabela 3.7 - Resumo dos resultados obtidos do reator R2 durante o primeiro ensaio com o EIL.

Parâmetro	Unidade	R2							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$C_{in}=CQO_T$ alim.	$g\ CQO_T.L^{-1}$	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Bv	$g\ CQO_T.L^{-1}.d^{-1}$	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Q	$L.h^{-1}$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Va	$m.h^{-1}$	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072
T	$^{\circ}C$	35	35	35	35	35	35	35	35
pH da alim	-	6,85 (0)	7 (0,2)	6,7 (0,12)	6,77 (0,25)	7,43 (0,04)	7,62 (0,13)	7,56 (0)	7,32 (0,41)
Alcalinidade da alim.	$g\ CaCO_3.L^{-1}$	0,150	0,143	0,037	0,127	0,269	0,387	0,324	0,331
Conc. lípidos	$g\ .L^{-1}$	0,433	0,433	0,433	0,433	0,433	0,433	0,433	0,433
CQO_T do E.T.	$g\ .L^{-1}$	3,49 (1,21)	3,16 (0,31)	2,88 (0,66)	3,2 (0,73)	2,99 (0,53)	2,51 (0,28)	2,29 (0,15)	2,43 (0,09)
$C_{out}=CQO_s$ do E.T	$g\ .L^{-1}$	2,57 (0,23)	2,89 (0,48)	2,74 (0,71)	2,76 (0,85)	2,67 (0,39)	2,32 (0,22)	2,00 (0,05)	1,97 (0,21)
pH do E.T	-	6,21 (0,93)	5,64 (0,99)	5,56 (0,56)	5,72 (0,72)	6,03 (0,58)	6,32 (0,67)	7,34 (0,00)	6,85 (0,98)
Alcalinidade do E.T	$g\ CaCO_3.L^{-1}$	0,35 (0,13)	0,46 (0,4)	0,37 (0,15)	0,46 (0,33)	0,71 (0,36)	0,58 (0,29)	0,76 (0,00)	0,75 (0,35)
P_{Total}	$g.L^{-1}$	$12,431 \times 10^{-3}$	-	-	-	-	-	-	$19,188 \times 10^{-3}$
N-TKN	$g.L^{-1}$	$240,915 \times 10^{-3}$	-	-	-	-	-	-	$465,022 \times 10^{-3}$
C:N:P	$g\ CQO_T.g\ N^{-1}.g\ P^{-1}$	350:17,3:0,9	-	-	-	-	-	-	350:70,2:2,9
Volume CH_4	$L\ CH_4.Ciclo^{-1}$	13,02	16,84	20,19	12,30	12,36	24,01	10,78	15,28
CH_4 no biogás	%	56,95 (3,47)	55,11 (4,95)	55,81 (1,14)	60,79 (7,37)	58,34 (2,44)	58,69 (8,42)	57,95 (2,85)	60,88 (9,25)
Produção diária CH_4	$L\ CH_4.d^{-1}$	2,55 (0,7)	4,07 (0,76)	4,25 (1,18)	2,28 (1,41)	3,09 (0,37)	5,18 (4,11)	2,4 (0,83)	1,94 (1,01)
E_R média	%	56,26	52,57	63,75	49,19	51,67	51,09	60,55	57,15
E_M média	%	49,45	58,23	45,63	54,52	51,97	53,82	57,36	56,11

(), desvios-padrão

(continuação da tabela anterior)

Parâmetro	Unidade	R2							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Biodegradabilidade	(g CQO-CH ₄ . g CQO _t ⁻¹)×100	34,73	34,73	34,73	34,73	34,73	34,73	34,73	34,73
AOV _T do efluente tratado	g CQO.L ⁻¹	1,06(0,679)	1,703(0,092)	1,645(0,361)	1,43(0,166)	1,602(0,154)	1,11(0,225)	0,87(0,018)	0,619(0,184)
Ácido acético	g CQO.L ⁻¹	0,392(0,207)	0,508(0,013)	0,526(0,006)	0,486(0,167)	0,478(0,023)	0,415(0,103)	0,437(0,15)	0,400(0,283)
Ácido propiónico		0,097(0,059)	0,573(0,161)	0,5(0,195)	0,39(0,137)	0,435(0,295)	0,343(0,057)	0,344(0,143)	0,172(0,064)
Ácido <i>iso</i> -butírico		0,032(0,029)	0,069(0,019)	0,052(0,055)	0,057(0,053)	0,069(0,042)	0,068(0,031)	0,041(0,001)	0,024(0,02)
Ácido n-butírico		0,411(0,326)	0,247(0,042)	0,218(0,084)	0,09(0,019)	0,192(0,121)	0,105(0,102)	0,008(0,003)	0,003(0,003)
Ácido <i>iso</i> -valérico		0,077(0,048)	0,1(0,033)	0,114(0,111)	0,22(0,029)	0,274(0,067)	0,133(0,132)	0,034(0,014)	0,019(0,012)
Ácido n- valérico		0,036(0,05)	0,18(0,001)	0,196(0,119)	0,177(0,074)	0,153(0,029)	0,047(0,066)	0,005(0,007)	0,00(0,000)
Ácido capríco		0,014(0,014)	0,026(0,011)	0,039(0,03)	0,01(0,001)	0,001(0,001)	0,001(0,001)	0,001(0,001)	0,00(0,000)

(), desvios-padrão

Tabela 3.8 - Resumo dos resultados obtidos do reator R3 durante o primeiro ensaio com o EIL.

Parâmetro	Unidade	R3							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C _{in} =CQO _T alim.	g CQO _T .L ⁻¹	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Bv	g CQO _T .L ⁻¹ .d ⁻¹	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Q	L.h ⁻¹	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Va	m.h ⁻¹	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072
T	°C	35	35	35	35	35	35	35	35
pH da alim	-	6,78 (0,11)	6,9 (0,15)	6,65 (0,22)	7,03 (0,03)	7,57 (0,06)	7,57 (0,01)	7,46 (0,15)	7,35 (0,51)
Alcalinidade da alim.	g CaCO ₃ .L ⁻¹	0,100	0,134	0,042	0,036	0,238	0,316	0,324	0,331
Conc. lípidos	g .L ⁻¹	0,206	0,206	0,206	0,206	0,206	0,206	0,206	0,206

(continuação da tabela anterior)

Parâmetro	Unidade	R3							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
CQO _T do E.T.	g .L ⁻¹	1,71 (0,97)	1,75 (0,38)	1,59 (0,17)	1,3 (0,50)	2,23 (0,42)	1,76 (0,35)	1,67 (0,57)	1,85 (0,69)
C _{out} =CQO _s do E.T	g .L ⁻¹	1,34 (0,69)	1,5 (0,31)	1,37 (0,16)	1,00 (0,15)	1,87 (0,36)	1,37 (0,1)	1,03 (0,15)	0,91 (0,46)
pH do E.T	-	5,82 (1,26)	5,44 (0,39)	5,45 (0,35)	5,27 (0,24)	6,02 (0,29)	6,12 (0,46)	7,19 (0,00)	6,89 (0,48)
Alcalinidade do E.T	g CaCO ₃ .L ⁻¹	0,13 (0,1)	0,21 (0,12)	0,27 (0,15)	0,16 (0,05)	0,39 (0,17)	0,43 (0,06)	0,52 (0,00)	0,44 (0,1)
P _{Total}	g.L ⁻¹	12,431 × 10 ⁻³	-	-	-	-	-	-	16,953 × 10 ⁻³
N-TKN	g.L ⁻¹	428,605 × 10 ⁻³	-	-	-	-	-	-	263,326 × 10 ⁻³
C:N:P	g CQO:t.g N ⁻¹ . g P ⁻¹ .	350:53,01:1,54	-	-	-	-	-	-	350:72,6:4,7
Volume CH ₄	L CH ₄ .Ciclo ⁻¹	9,35115	9,76833	12,9682	12,42775	11,169	18,1262	12,1944	20,90423218
CH ₄ no biogás	%	52,75 (2,63)	57,5 (2,52)	59 (0,00)	57 (3,61)	63 (2,16)	60 (2,83)	60 (4,24)	64,01 (6,53)
Produção diária CH ₄	L CH ₄ .d ⁻¹	1,93(0,00)	2,35 (0,00)	2,65 (0,00)	2,50 (0,00)	2,80 (0,00)	3,07 (0,00)	2,95 (0,00)	3,01 (0,00)
E _R média	%	49,62	42,87	52,01	60,62	27,95	52,41	58,89	66,34
E _M média	%	32,38	46,53	39,45	35,95	85,59	45,18	44,51	37,37
Biodegradabilidade	(g CQO-CH ₄ . g CQO _t ⁻¹)×100	26,21	26,21	26,21	26,21	26,21	26,21	26,21	26,21
AOV _T do efluente tratado	g CQO.L ⁻¹	0,782(0,384)	0,834(0,047)	0,851(0,008)	0,598(0,134)	1,109(0,142)	0,789(0,09)	0,529(0,028)	0,511(0,346)
Ácido acético	g CQO.L ⁻¹	0,473(0,342)	0,339(0,034)	0,345(0,014)	0,215(0,033)	0,444(0,179)	0,295(0,054)	0,227(0,03)	0,212(0,053)
Ácido propiónico		0,066(0,013)	0,228(0,03)	0,258(0,003)	0,126(0,077)	0,336(0,206)	0,276(0,03)	0,177(0,09)	0,223(0,217)
Ácido <i>iso</i> -butírico		0,007(0,011)	0,039(0,003)	0,03(0,004)	0,015(0,00)	0,058(0,025)	0,045(0,002)	0,048(0,004)	0,037(0,036)
Ácido n-butírico		0,158(0,045)	0,096(0,03)	0,091(0,008)	0,097(0,068)	0,053(0,074)	0,048(0,005)	0,01(0,01)	0,002(0,001)
Ácido <i>iso</i> -valérico		0,024(0,019)	0,056(0,013)	0,065(0,024)	0,099(0,071)	0,131(0,071)	0,096(0,014)	0,043(0,007)	0,037(0,041)
Ácido n- valérico		0,007(0,006)	0,064(0,001)	0,057(0,007)	0,028(0,011)	0,084(0,005)	0,028(0,001)	0,024(0,033)	0,00 (0,000)
Ácido capróico		0,047(0,07)	0,011(0,002)	0,006(0,002)	0,018(0,017)	0,002(0,003)	0,002(0,002)	0,00 (0,000)	0,00 (0,000)

(), desvios-padrão

Tabela 3.9 - Resumo dos resultados obtidos dos reatores intermitentes (R4 e R5) durante o segundo ensaio com o EIL.

Parâmetro	Unidade	R4					R5			
		I	II	III	IV	V	I	II	III	IV
$C_{in}=CQO_T$ alim.	g $CQO_T.L^{-1}$	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Bv	g $CQO_T.L^{-1}.d^{-1}$	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
Q	$L.h^{-1}$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Va	$m.h^{-1}$	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072
T	$^{\circ}C$	35	35	35	35	35	35	35	35	35
pH da alim	-	7,14 (0,34)	7,59 (0,68)	7,68 (0,35)	7,3 (0,37)	7,25 (0,34)	7,13 (0,53)	7,68 (0,4)	7,42 (0,4)	7,58 (0,04)
Alcalinidade da alim.	g $CaCO_3.L^{-1}$	0,393	0,357	0,474	0,377	0,471	0,426	0,424	0,462	0,467
Conc. lípidos	g $.L^{-1}$	0,701	0,701	1,402	0,701	0,701	0,701	0,701	0,701	0,701
CQO_T do E.T.	g $.L^{-1}$	3,11 (0,36)	3,98 (0,15)	3,91 (0,13)	3,5 (0,55)	3,19 (0,15)	2,85 (0,41)	4,02 (0,13)	3,44 (0,43)	3,57 (0,33)
$C_{out}=CQO_s$ do E.T	g $.L^{-1}$	2,67 (0,16)	3,26 (0,19)	3,33 (0,45)	2,82 (0,6)	2,7 (0,24)	2,61 (0,48)	3,51 (0,24)	3,13 (0,37)	2,75 (0,26)
pH do E.T	-	6,07 (0,69)	6,15 (0,4)	6,51 (0,72)	6,62 (1,01)	6,83 (0,67)	5,9 (0,83)	6,08 (0,33)	6,55 (0,66)	7,13 (0,66)
Alcalinidade do E.T	g $CaCO_3.L^{-1}$	0,64 (0,33)	0,9 (0,31)	1,05 (0,37)	0,78 (0,43)	0,85 (0,28)	0,42 (0,32)	0,94 (0,27)	1,12 (0,5)	1,14 (0,33)
P_{Total}	g $.L^{-1}$	$15,640 \times 10^{-3}$	-	-	-	$19,580 \times 10^{-3}$	$5,010 \times 10^{-3}$	-	-	-
N-TKN	g $.L^{-1}$	$224,107 \times 10^{-3}$	-	-	-	$571,473 \times 10^{-3}$	$240,915 \times 10^{-3}$	-	-	-
C:N:P	g $CQO_T.g N^{-1}. g P^{-1}$	350:27,1:1,89	-	-	-	350:64,7:2,2	350:28,8:0,6	-	-	-
Volume CH_4	L $CH_4.Ciclo^{-1}$	23,65	23,32	18,70	29,57	36,69	19,40	33,85	18,40	25,71
CH_4 no biogás	%	71,5 (2,12)	68,5 (2,12)	71,5 (3,54)	72,75 (3,89)	71 (2,83)	67,43 (4,14)	69,5 (2,12)	71,04 (2,89)	71,5 (3,54)
Produção diária CH_4	L $CH_4.d^{-1}$	6,14 (0,01)	4,96 (3,35)	4,11 (2,76)	7,18 (1,51)	7,31 (0,00)	4,96 (1,02)	6,87 (1,99)	3,5 (1,04)	6,24 (1,00)
E_R média	%	62,38	44,50	49,49	63,75	58,34	62,20	55,69	52,71	60,44
E_M média	%	69,23	63,32	67,40	76,34	70,06	56,77	61,47	60,49	64,20

(), desvios-padrão

(continuação da tabela anterior)

Parâmetro	Unidade	R4					R5				
		I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
Biodegradabilidade	(g CQO-CH ₄ . g CQO _t ⁻¹)×100	48,67	48,67	48,67	48,67	48,67	43,06	43,06	43,06	43,06	43,06
AOV _T do efluente tratado	g CQO.L ⁻¹	1,378(0,358)	1,759(0,385)	1,93(0,341)	0,982(0,243)	0,781(0,154)	1,312(0,534)	2,231(0,665)	2,225(0,163)	0,677(0,018)	0,943(0,548)
Ácido acético	g CQO.L ⁻¹	0,546(0,052)	0,481(0,131)	0,707(0,059)	0,576(0,119)	0,429(0,435)	0,463(0,27)	0,779(0,087)	0,568(0,099)	0,21(0,035)	0,351(0,244)
Ácido propiónico		0,279(0,097)	0,568(0,012)	0,527(0,151)	0,295(0,144)	0,165(0,063)	0,208(0,03)	0,764(0,465)	0,862(0,138)	0,288(0,018)	0,17(0,224)
Ácido <i>iso</i> -butírico		0,018(0,015)	0,054(0,001)	0,05(0,036)	0,054(0,024)	0,036(0,039)	0,022(0,019)	0,083(0,028)	0,221(0,24)	0,041(0,022)	0,073(0,102)
Ácido n-butírico		0,351(0,211)	0,233(0,127)	0,35(0,099)	0,014(0,001)	0,053(0,072)	0,402(0,593)	0,193(0,002)	0,209(0,016)	0,046(0,048)	0,122(0,164)
Ácido <i>iso</i> -valérico		0,101(0,07)	0,157(0,023)	0,115(0,124)	0,02(0,01)	0,04(0,034)	0,154(0,115)	0,192(0,048)	0,228(0,087)	0,067(0,024)	0,101(0,126)
Ácido n- valérico		0,079(0,073)	0,247(0,104)	0,165(0,054)	0,00 (0,000)	0,055(0,078)	0,060(0,070)	0,211(0,032)	0,100(0,141)	0,024(0,034)	0,124(0,175)
Ácido capróico		0,004(0,002)	0,019(0,01)	0,015(0,017)	0,022(0,032)	0,003(0,004)	0,004(0,005)	0,01(0,006)	0,036(0,046)	0,001(0,001)	0,001(0,002)

(), desvios-padrão

Tabela 3.10 - Resumo dos resultados obtidos do reator contínuo (R6) durante o segundo ensaio com o EIL.

Parâmetro	Unidade	R6				
		I	II	III	IV	V
$C_{in}=CQO_T$ alim.	$g\ CQO_T.L^{-1}$	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Bv	$g\ CQO_T.L^{-1}.d^{-1}$	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
Q	$L.h^{-1}$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Va	$m.h^{-1}$	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072
T	$^{\circ}C$	35	35	35	35	35
pH da alim	-	7,72 (0,05)	7,5 (0,71)	7,36 (0,59)	7,65 (0,08)	7,6 (0,1)
Alcalinidade da alim.	$g\ CaCO_3.L^{-1}$	0,308	0,204	0,396	0,357	0,377
Conc. Lípidos	$g.L^{-1}$	0,351	0,351	0,351	0,351	0,351
CQO_T do E.T.	$g.L^{-1}$	1,71 (0,28)	1,7 (0,12)	2,29 (1,61)	1,69 (0,25)	1,44 (0,27)
$C_{out}=CQO_s$ do E.T	$g.L^{-1}$	1,44 (0,29)	1,41 (0,21)	1,38 (0,32)	1,36 (0,12)	1,06 (0,12)
pH do E.T	-	6,83 (0,13)	7,34 (0,22)	6,87 (0,12)	7,02 (0,09)	7,47 (0,29)
Alcalinidade do E.T	$g\ CaCO_3.L^{-1}$	0,49 (0,23)	0,75 (0,11)	0,91 (0,36)	0,66 (0,01)	0,94 (0,65)
P_{Total}	$g.L^{-1}$	$19,350 \times 10^{-3}$	-	-	-	$20,190 \times 10^{-3}$
N-TKN	$g.L^{-1}$	$246,518 \times 10^{-3}$	-	-	-	$333,359 \times 10^{-3}$
C:N:P	$g\ CQO_t.g\ N^{-1}.G\ P^{-1}$	350:47,4:3,72	-	-	-	350:71,6:4,3
Volume CH_4	$L\ CH_4.Ciclo^{-1}$	16,41	14,76	17,56	17,79	13,51
CH_4 no biogás	%	53,83 (12,22)	60,83 (4,88)	64,85 (4,24)	64,25 (2,48)	66,14 (5,03)
Produção diária CH_4	$L\ CH_4.d^{-1}$	4,26 (0,00)	2,90 (0,00)	3,48 (0,00)	4,31 (0,00)	2,70 (0,00)
E_R média	%	62,23	53,91	50,78	59,69	57,93
E_M média	%	42,93	37,09	50,18	48,16	41,02

(), desvios-padrão

(continuação da tabela anterior)

Parâmetro	Unidade	R6				
		I	II	III	IV	V
Biodegradabilidade	(g CQO-CH ₄ . g CQO _t ⁻¹)×100	28,75	28,75	28,75	28,75	28,75
AOV _T do efluente tratado	g CQO.L ⁻¹	0,598(0,212)	0,77(0,162)	1,06(0,093)	0,819(0,022)	0,43(0,075)
Ácido acético	g CQO.L ⁻¹	0,106(0,031)	0,403(0,224)	0,525(0,107)	0,427(0,255)	0,25(0,105)
Ácido propiónico		0,316(0,213)	0,239(0,264)	0,346(0,036)	0,327(0,188)	0,157(0,169)
Ácido <i>iso</i> -butírico		0,030(0,007)	0,026(0,034)	0,029(0,006)	0,03(0,022)	0,01(0,009)
Ácido n-butírico		0,053(0,038)	0,025(0,034)	0,073(0,017)	0,001(0,001)	0,001(0,000)
Ácido <i>iso</i> -valérico		0,077(0,039)	0,067(0,041)	0,068(0,034)	0,031(0,022)	0,011(0,002)
Ácido n- valérico		0,014(0,009)	0,009(0,013)	0,011(0,005)	0,003(0,000)	0,00 (0,000)
Ácido capróico		0,001(0,001)	0,000(0,001)	0,007(0,01)	0,001(0)	0(0,001)

(), desvios-padrão

4 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

4.1 CONCLUSÕES

4.1.1 ENSAIOS COM EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE MOBILIÁRIO DE MADEIRA (EIMM)

O primeiro ensaio do tratamento anaeróbio de EIMM, com duração de 14 dias, teve como objetivo avaliar a influência da carga aplicada no desempenho dos reatores UASB, atendendo aos parâmetros de remoção de CQO e produção de metano. Foram testadas três cargas: de 2,300; 1,150 e 0,671 g CQO_t.L⁻¹. Nos estudos realizados com este efluente obtiveram-se no final do ensaio eficiências de remoção da matéria orgânica compreendidas entre 89,5 e 91,7 %, eficiências de metanização de CQO removida de 15,5 a 65,2 % e biodegradabilidade do efluente de 13,9 a 60,7 %.

No primeiro ensaio do tratamento de EIMM os parâmetros de eficiência de metanização da CQO removida e da biodegradabilidade foram beneficiados pela carga mais reduzida, dentro da gama aplicada de 0,671 a 2,300 g CQO.L⁻¹

O segundo ensaio do EIMM, com duração de 12 dias, teve como objetivo avaliar a influência da velocidade ascensional aplicada no desempenho dos reatores UASB, atendendo os parâmetros de remoção de CQO e produção de metano na utilização da carga ótima determinada no primeiro ensaio (0,671 g CQO_t.L⁻¹). Foram testadas quatro velocidades ascensionais: de 0,036; 0,072; 0,108 e 0,179 m.h⁻¹. No final do segundo ensaio atingiram-se eficiências de remoção da matéria orgânica compreendidas entre 86,7 e 96,2 %, eficiências de metanização de 40,7 a 72,1 % e biodegradabilidade do efluente de 39,1 a 62,6 %.

No segundo ensaio do tratamento de EIMM os parâmetros de eficiência de metanização da CQO removida e da biodegradabilidade foram beneficiados pela velocidade ascensional mais reduzida, dentro da gama aplicada de 0,036 a 0,179 m.h⁻¹.

Os melhores resultados do tratamento de EIMM foram obtidos com aplicação da carga de 0,671 g CQO_t.L⁻¹ e uma velocidade ascensional de 0,036 m.h⁻¹, condições para as quais se obteve uma eficiência de remoção de CQO de 86,9%, uma eficiência de metanização da CQO removida de 72,1% e uma biodegradabilidade de 62,6%. Os resultados obtidos sugerem que a carga e a velocidade ascensional mais baixas favoreceram a eficiência de metanização e a biodegradabilidade.

Conclui-se que o tratamento anaeróbio é uma opção viável para a gestão dos efluentes de cabine de pintura e envernizamento de indústrias de mobiliário de madeira.

4.1.2 ENSAIOS COM EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS (EIL)

No tratamento de EIL foram estudadas diferentes estratégias de operação para o arranque de reatores UASB, inoculados com biomassa floculenta não adaptada ao substrato. As estratégias testadas foram: operação contínua, operação intermitente e operação intermitente com choques de gorduras.

Foram realizados dois ensaios, o primeiro com uma carga orgânica de $5,0 \text{ g CQO.L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ e o segundo ensaio com $8,5 \text{ g CQO.L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. O primeiro ensaio do tratamento de EIL teve a duração de 40 dias com oito ciclos de operação dos reatores, o segundo ensaio teve a duração de 24 dias com cinco ciclos de operação dos reatores. O modo de operação intermitente revelou-se superior ao contínuo, em especial o modo de operação intermitente com choque de gorduras.

Ao longo do trabalho obtiveram-se eficiências de remoção de CQO semelhantes nos três reatores analisados (de 51,3 a 60,4%). As maiores diferenças foram verificadas na eficiência média de metanização da CQO removida e biodegradabilidade dos reatores intermitentes com choque de gorduras em relação ao reator contínuo.

A operação intermitente com choques de gorduras resultou nos valores mais elevados de metanização da CQO removida, com valores médios de 56,0% e 69,3% para o primeiro e segundo ensaios, respetivamente. Em comparação, para a operação intermitente, obtiveram-se eficiências de metanização médias de 53,4% e 60,7%, para o primeiro e segundo ensaios, respetivamente. Na operação contínua, as eficiências médias de metanização da CQO removida foram de 45,9% para o primeiro ensaio e 43,9% para o segundo ensaio.

A biodegradabilidade média também foi maximizada com o modo de operação intermitente com choques de gorduras, com valores médios de 46,1% e 48,7% para o primeiro e segundo ensaios. Em comparação, para o modo de operação intermitente, obteve-se a biodegradabilidade média de 34,7% e 43,1% para o primeiro e segundo ensaios, respetivamente. No modo de operação contínuo, obteve-se a menor biodegradabilidade de 26,2% para o primeiro ensaio e 28,7% para o segundo ensaio.

Outro efeito benéfico e importante do modo de operação intermitente com choque de gorduras relacionou-se com a sedimentabilidade da biomassa desenvolvida no reator. Verificou-se que no reator intermitente com choque de gorduras a ausência de flutuação de biomassa no topo do reator que foi observada nos outros dois reatores (intermitente e contínuo).

Nos resultados da monitorização da composição da biomassa microbiana também se verificaram melhorias no modo de operação intermitente com choque de gorduras, apresentando, uma maior percentagem do grupo microbiano *Syntrophomonadaceae*, em comparação com os modos de operação intermitente e contínuo.

Os melhores resultados foram obtidos com aplicação da carga de $8,5 \text{ g CQO.L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ e o modo de operação intermitente com choque de gorduras, condições para as quais se obteve uma

eficiência de remoção de CQO de 55,7%, uma eficiência de metanização da CQO removida de 69,3% e uma biodegradabilidade de 48,7%. Estes resultados refletem a adaptação melhorada ao longo do tratamento de EIL dos microrganismos acidogénicos e metanogénicos ao substrato na aplicação do modo de operação intermitente submetido ao choque de gorduras.

Pode-se concluir que os substratos complexos (contendo gorduras) presentes nos EIL podem ser eficientemente convertidos a metano, desde que se aplique o modo de operação intermitente com choque de gorduras no reator UASB. Este facto é relevante na medida em que contraria o que foi reportado por vários autores relativamente aos efeitos inibitórios dos AGCL: a diminuição da atividade metanogénica e a flutuação da biomassa.

Dos resultados obtidos conclui-se que a estratégia de arranque mais adequada para a adaptação da biomassa floculenta ao efluente de indústria de lacticínios é a operação intermitente com choque de gorduras.

4.2 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

4.2.1 ENSAIOS COM EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE MOBILIÁRIO DE MADEIRA (EIMM)

No que respeita ao tratamento de EIMM sugere-se:

- ✓ Avaliação da adaptação da biomassa no tratamento deste efluente.
- ✓ Estudo de estratégias de operação dos reatores conducentes da adaptação da biomassa do efluente em estudo como, por exemplo, o modo de operação intermitente.

4.2.2 ENSAIOS COM EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS (EIL)

Relativamente ao trabalho com EIL sugere-se:

- ✓ Estudo mais prolongado e mais completo da operação intermitente com choque de gorduras de forma a confirmar os resultados deste trabalho.
- ✓ Estudo acompanhado com a monitorização da dinâmica das populações microbiológicas desenvolvidas com cada estratégia de operação.
- ✓ Desenvolvimento de um dispositivo eficiente para o reator UASB com um desenho específico para a separação gás-sólido-líquido no topo do reator (separador GSL) com o intuito de evitar os fenómenos de flutuação de biomassa.

Referências bibliográficas

- Abreu, É. F. (2007). Estudo da diversidade microbiana metanogênica em reatores UASB tratando esgoto sanitário. *Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio ambiente e Recursos Hídricos.*
- AIMMP, Associação das Indústrias de Madeira e Mobiliário em Portugal. (2007). Obtido de Estudo Estratégico das Indústrias de Madeira e Mobiliário.
- Albuquerque, E., Eiroa, M., Torres, C., Nunes, R., & Reis, M. (2007). Strategies for the development of a side stream process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sugar cane molasses. *Journal of Biotechnology, Vol. 130*, pp. 411-421.
- Alexiou, I. (1998). A study of pre-acidification reactor design for anaerobic treatment of high strength industrial wastewaters. *Tese de Doutorado. Universidade de Newcastle upon tyne, London England.*
- Alkarimiah, R., Mahat, S., Yuzir, A., Din, M., & Chelliapan, S. (2012). Performance of an innovative multi stage anaerobic reactor during start up period. *Afr J Bio technol, Vol. 10, No. 6*, pp. 11294-11302.
- Alvarez, R., Field, J., & Lettinga, G. (1988). Toxicidad metanogenica de compuestos fenolicos y lipidicos. In: *Actas del 4º Seminario D.A.A.R., F.Fdz. Polanco, P.A. Garcia e S. Hernando (Eds.), Univ. Valladolid*, pp.170-189.
- Alves, M. M. (1998). Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo. *Dissertação para Doutorado em Engenharia Biológica e Química na Universidade do Minho.*
- Alves, M., Mota Viera, J., Álvares Pereira, R., Pereira, A., & Mota, M. (2001). Effect of lipid and oleic acid on biomass development in anaerobic fixed bed reactors. Part II: oleic acid toxicity and biodegradability. *Water Research, Vol.35, No.1*, pp. 255-263.
- Alves, M., Mota, M., & Novais, J. (1995). Técnicas de caracterização e estudo de digestores anaeróbios. *Boletim de Biotecnologia, Vol. 52*, pp. 25-37.
- Amann, R. (1990). Combination of 16S rRNA-targeted oligonucleotide probes with flowcytometry for analyzing mixed microbial populations. *Application Environmental Microbiology, Vol. 56, No. 6*, pp. 1919-1925.
- Amann, R., Ludwig, W., & Schleifer, K. (1995). Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation. *Microbiological Reviews, Vol. 59*, pp. 143-169.

- Anderson, G., & Saw, C. (1986). Applications of anaerobic biotechnology to waste treatment and energy production. *Proc. Symposium "Effluent treatment and disposal", Bradford, 15-17 April 1986, EFCE Series 53, Pergamon Press*, pp. 137-149.
- Anderson, G., Kasapgil, B., & Ince, O. (1994). Comparison of porous and non-porous media in upflow anaerobic filters when treating dairy wastewater. *Water Research, Vol. 28, No. 7*, pp. 1619-1624.
- Andrews, J., & Graef, S. (1971). Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process. *Adv. Chem. Ser., Vol. 105*, pp. 126-162.
- Angelidaki, I., & Ahring, B. (1992). Effects of free long-chain fatty-acids on thermophilic anaerobic digestion. *Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 37*, pp. 808-812.
- Angenent, L., Karim, K., Al-Dahhan, M., & Domiguez-Espinosa, R. (2004). Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends in Biotechnology, Vol. 22*, pp. 477-485.
- Annachatre, A. (1996). Anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Resources, Conservation and Recycling, Vol. 16*, pp. 161-166.
- APA: Agência Portuguesa do Ambiente. (Julho de 2014). Obtido de Planeamento e Gestão da Água.
- APHA. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, nineteenth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- APIMA, Associação Portuguesa das Indústrias de Mobiliário e Afins. (2014). Obtido de Análise de Conjuntura: http://apima.pt/files/_Comercio_Internacional_5183a2f5baf12.pdf
- Bachmann, A., Beard, V., & McCarty, P. (1985). Performance Characteristics of the anaerobic baffled reactor. *Water Research, Vol. 19*, pp. 99-106.
- Bal, A., & Dhagat, N. (2001). Upflow anaerobic sludge blanket reactor--a review. *Indian Journal of Environmental Health, Vol. 43*, pp. 1-82.
- Banu, J., Kaliappan, S., & Yeom, I.-T. (2007). Two-stage anaerobic treatment of dairy wastewater using HUASB with PUF and PVC carrier. *Biotechnology and Bioprocess Engineering, Vol. 12*, pp. 257-264.
- Beal, L. (1995). Avaliação de processo anaeróbio em duas fases tratando efluente de curtume. *Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.*

- Bengtsson, S., Werker, A., Christensson, M., & Welander, T. (2008). Production of polyhydroxyalkanoates by activated sludge treating paper mill wastewater. *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 509-516.
- Berg van den, L., & Kennedy, K. (1983). Dairy waste treatment with anaerobic stationary fixedfilm reactors. *Water Science and Technology*, Vol. 15, pp. 359-368.
- Bhunja, P., & Ghangrekar, M. (2008). Influence of biogas-induced mixing on granulation in UASB reactors. *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 41, pp. 136-141.
- Bionergy, I. (1997). Systems and markets overview of anaerobic digestion. *Anaerobic Digestion Activity*. Obtido de Anaerobic Digestion Activity .
- Brown, H., & Pico, R. (1979). Characterization and treatment of dairy wastes in the municipal treatment systems. *Proc. 34th Purdue Industrial Waste Conference*, pp. 326-334.
- Carrondo, M., & Reis, M. (1987). Fixed Film Anaerobic Digestion in Global Bioconversions. *CRC Press*, pp. 101-129.
- Cavaleiro, A., Pereira, M., & Alves, M. (2008). Enhancement of methane production from long chain fatty acid based effluents. *Bioresource Technology*, Vol.99, No.10, pp. 4086-4095.
- CE: Comissão Europeia. (2014). Obtido de Comissão Europeia.
- CEWEP, Confederation of European Waste-to-Energy Plants. (2014). Obtido de <http://www.cewep.eu/information/recycling/index.html>
- Chen, S., Li, C., & Shieh, W. (1988). Anaerobic fluidized bed treatment of an industrial wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 60, No.10, pp. 1826-1832.
- Chen, Y., Cheng, J., & Creamer, K. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 4044-4064.
- Chernicharo, C. (1997). Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Reatores anaeróbios. *Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais*, Vol. 5, pp. 246.
- Chernicharo, L. (2007). Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Reatores anaeróbios. *Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais*, Vol. 5, pp. 246.
- Chong, S., Sen, T., Kayaalp, A., & Ang, H. (2012). The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment- A State-of-the-art review. *Water Research*, Vol. 46, pp. 3434-3470.

- Coates, J., Coughlan, M., & Colleran, E. (1996). Simple method for the measurement of the hydrogenotrophic methanogenic activity of anaerobic sludges. *J. Microbiol. Meth.*, Vol. 26, pp. 237-246.
- Coelho, N., Rodrigues, A., Arroja, L., & Capela, I. (2007). Effect of non-feeding period length on the intermittent operation of UASB reactors treating dairy effluents. *Biotechnology Bioengineering*, Vol. 96, No. 2, pp. 244-249.
- Córdoba, P., Sanchez, F., & Sineriz, F. (1988). Temperature effects on upflow anaerobic filter performance. *Environmental Technology Letters* Vol. 9, pp. 769-774.
- Craggs, R., Tanner, C., Sukias, J., & Davies-Colley, R. (2000). Nitrification potential of attached biofilms in dairy farm waste stabilisation ponds. *Water Science and Technology*, Vol. 42, No. 10-11, pp. 195-202.
- Dague, R., McKinney, R., & Pfeffer, J. (1966). Anaerobic activated sludge. *Journal WPCF*, Vol. 38, No.2, pp. 220-226.
- Danalewich, J., Papagiannis, T., & Belyea, R. (1998). Characterization of dairy waste streams. Current treatment practices, and potential for biological nutrient removal. *Water Research*, Vol.32, No.12, pp. 3555-3568.
- Decreto-Lei n.º 183/2009 (artigo 7º), 10 de Agosto. (2009). *Deposição de Resíduos em Aterros*, pp. 5172.
- Diekert, G. (2000). The acetogenic bacteria. in: A. Balows, H.G. Trüper, M. Dworkin, W. Harder, K.H. Schleifer (Eds.), *The Prokaryotes*. Springer-Verlag, Nova Iorque, E.U.A., pp. 517-533.
- Dolfing, J. (1987). Microbiological aspects of granular methanogenic sludge. *Ph.D Thesis*. Agricultural University of Wageningen, Wageningen, The Netherlands.
- Eastman, J., & Ferguson, J. (1981). Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, Vol. 53, No.3, pp. 352-356.
- Fang, H., & Chui, H. (1993). Maximum COD loading capacity in UASB reactors at 37 °C. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, Vol. 119, pp. 103-119.
- Fang, H., & Chui, H. (1994). Comparison of startup performance of 4 anaerobic reactors for the treatment of high-strength wastewater. *Resources Conservation and Recycling*, Vol. 11, pp. 123-138.
- Fang, H., Chui, H.-K., & Li, Y.-Y. (1994). Microbial structure and activity of UASB granules treating different wastewaters. *Water Science and Technology*, Vol. 30, No.12, pp. 87-96.

- Fang, H., Chui, H.-K., & Li, Y.-Y. (1995). Effect of degradation kinetics on the microstructure of anaerobic biogranules. *Water Science and Technology*, Vol. 32, No.8, pp. 165-172.
- Fernández-Polanco, F., & Diez, V. (1988). Reactores anaerobios de lecho fluidizado diseño y operacion. In: *Actas del 4º Seminario D.A.A.R., F.Fdz. Polanco, P.A. Garcia, S. Hernando (Eds.), Univ. Valladolid*, pp. 170-189.
- Ferreira, A. (2003). Estudo dos efluentes gerados pelas indústrias moveleiras. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG*.
- Figueiredo, J. M., Fernandes, V., Barros, M., & Sota, L. (Novembro de 2000). *INETI, Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial*. Obtido de Guia Técnico - Sector da Indústria da Madeira e do Mobiliário: <http://www.netresiduos.com/gallerydocs.aspx?menuid=111&eid=349>
- Figueiredo, J. M., Fernandes, V., Limpo, V., Gonçalves, L., Pedrosa, F., & Diniz, C. (Outubro de 2001). *INETI, Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial*. Obtido de Guia Técnico - Setor da Indústria de Lacticínios: <http://www.netresiduos.com/gallerydocs.aspx?menuid=111&eid=349>
- Filho, B., Figueiredo, R., & Nour, E. (1996). Anaerobic pretreatment of dairy liquid effluents. *Proc. 51st Purdue Ind. Waste Conf.*, pp. 323-331.
- Fonseca, M., & Teixeira, J. (2007). Reatores biológicos. Fundamentos e aplicações. *Lidel edições técnicas*, pp. 373-390.
- Forage, R., Harrison, D., & Pitt, D. (1985). Effect of environment on microbial activity. In: *Comprehensive Biotechnology: The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine. M. Moo-Young. (Ed) Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 1*, pp. 251-280.
- Francese, A., Cordoba, P., Duran, J., & Sineriz, F. (1998). High upflow velocity and organic loading rate improve granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactors. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, Vol. 14, pp. 337-341.
- Fuentes, M., Scenna, N., Aguirre, P., & Mussati, M. (2008). Application of two anaerobic digestion models to biofilm systems. *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 38, pp. 259-269.
- Gavala, H., Kopsinis, H., Skiadas, I., Stamatelatou, K., & Lyberatos, G. (1999). Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of Agricultural Engineering Research*, Vol. 73, pp- 59-63.

- Gomes, A., Pintado, M., & Malcata, X. (2008). Conhecer a importância do leite na nutrição humana Leite I+D+T. *Associação Nacional dos Industriais de Lacticínios*, pp. 2-4.
- Gonçalves, M., Costa, J., Marques, I., & Alves, M. (2012). Strategies for lipids and phenolics degradation in the anaerobic treatment of olive mil wastewater. *Water Research*, Vol. 46, No.6, pp. 1684-1692.
- González, J., García, A., & Romero, F. (1982). Características del vertido de una central lechera. *Revista de agroquímica e Tecnología Alimentar*, Vol. 22, No. 4, pp. 501-510.
- Grabowski, A., Blanchet, D., & Jeanthon, C. (2005). Characterization of long-chain fatty-acid degrading syntrophic associations from a biodegraded oil reservoir. *Research in Microbiology*, Vol. 156, pp. 814-821.
- Grady, L., Daigger, T., & Lim, C. (1999). Biological wastewater treatment. *2nd edition; Mareei Dekker, Inc., NewYork*.
- Grobicki, A., & Stuckey, D. (1991). Performance of the anaerobic baffled reactor under steady-state and shock loading conditions. *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 37, pp. 344-355.
- Grotenhuis, J., Smit, M., Plugge, C., Xu, Y., Vanlammeren, A., Stams, A., & Zehnder, A. (1991). Bacteriological composition and sutructure of granular sludge adapted to different substrates. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 57, pp. 1942-1949.
- Guerrero, L., Omil, F., Mendez, R., & Lema, J. (1999). Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewater from food industries with high content of organic solids and protein. *Water Res.*, Vol. 33, No. 15, pp. 3281-3290.
- Gujer, W., & Zehnder, A. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion and Technology, Vol. 15. *Water Science* , pp. 127-167.
- Gunnerson, C., & Stuckey, D. (1986). Anaerobic digestion: principles and practices for biogas systems. *The World Bank, Washington, E.U.A.*
- Guwy, A. J., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., & Rozzi, A. G. (1997). Hydrogen production in a high rate fluidised bed anaerobic digester. *Water Research*, Vol. 31, No. 6, pp. 1291-1298.
- Hamoda, M., & Al-Awadi, S. (1995). Wastewater management in a dairy farm. *Water Science and Tecnology*, Vol. 32, No. 11, pp. 1-11.
- Hanaki, K., Matsuo, T., & Nagase, M. (1981). Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 23, pp. 1591-1610.

- Hansen, C., & Hwang, S. (1990). Use of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor to treat whey permeate. *Proceedings of the Sixth Symposium on Agriculture and Food Processing Wastes, AMAE, Chicago, Vol. 3*, pp. 124.
- Harper, W. (1974). Implant control of dairy wastes. *Food Technology, Vol. 28*, pp. 50-55.
- Harremoës, P. (1978). Biofilm kinetics. Water pollution microbiology, R. Mitchell. ed., *John Wiley and Sons, New York*, pp. 82-109.
- Hatamoto, M., Imachi, H., Fukayo, S., Ohashi, A., & Harada, H. (2007a). *Syntrophomonas palmitica* sp nov., an anaerobic, syntrophic, long-chain fatty-acid-oxidizing bacterium isolated from methanogenic sludge. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, Vol. 57*, pp. 2137-2142.
- Hatamoto, M., Imachi, H., Ohashi, A., & Harada, H. (2007b). Identification and cultivation of anaerobic, syntrophic long-chain fatty acid-degrading microbes from mesophilic and thermophilic methanogenic sludges. *Applied and Environmental Microbiology, Vol. 73, No. 4*, pp. 1332-1340.
- Hatamoto, M., Imachi, H., Yashiro, Y., Ohashi, A., & Harada, H. (2007c). Diversity of anaerobic microorganisms involved in long-chain fatty acid degradation in methanogenic sludges as revealed by RNA-based stable isotope probing. *Applied and Environmental Microbiology, Vol. 73, No. 13*, pp. 4119-4127.
- Hazourli, S., Ziati, M., Benredjem, Z., Delimi, R., & Boudiba, L. (2012). Analysis of Wastewater Loaded with Paint Before and After Treatment of Coagulation-Flocculation. *Arab J Sci Eng., Vol. 37*, pp. 897-903.
- Heijnen, J., Mulder, A., Enger, W., & Hoeks, F. (1986). Review on the application of anaerobic fluidized bed reactors in waste-water treatment. In: *Conference Papers of "Anaerobic Treatment a Grown-Up Technology", AQUATEC'86, Industrial Presentations B.V., Schiedam*, pp. 159-174.
- Henze, M., & Harremoës, P. (1983). Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors - a literature review. *Water Science and Technology, Vol. 15*, pp. 1-101.
- Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J., & Arvin, E. (1997). Anaerobic wastewater treatment- Biological and chemical processes. *Springer, Alemanha*, pp. 285-310.
- Hickey, R., Wu, W.-M., Veiga, M., & Jones, R. (1991). Start-up, operation, monitoring and control of high-rate anaerobic treatment systems. *Water Science and Technology, Vol. 24, No. 8*, pp. 207-255.

- Hwu, C. (1997). Enhancing anaerobic treatment of wastewater containing oleic acid. *Tese de doutoramento, Wageningen University, Holanda*.
- Hwu, C., Tseng, S., Yuan, C., Kulik, Z., & Lettinga, G. (1998). Biosorption of long-chain fatty acids in uasb treatment process. *Water Research, Vol. 32*, pp. 1571-1579.
- INE, Instituto Nacional de Estatística. (2013). Obtido de Boletim Mensal da Agricultura e Pescas.
- INE, Instituto Nacional de Estatística. (2014).
- Iza, J., Colleran, E., París, J., & Wu, W.-M. (1991). International workshop on anaerobic treatment technology for municipal and industrial wastewaters: summary paper. *Water Science and Technology, Vol. 24, No.8*, pp. 1-16.
- Jedrzejska-Cicinska, M., Kozak, K., & Krzemieniewski, M. (2007). A comparison of the technological effectiveness of dairy wastewater treatment in anaerobic UASB reactor and anaerobic reactor with an innovative design. *Environmental Technology, Vol. 28*, pp. 1127-1133.
- Kansal, A., Rajeshwari, K., Balakrishnan, M., Lata, K., & Kishore, V. (1998). Anaerobic digestion technologies for energy recovery from industrial wastewater – a study in Indian context. *TERI Information Monitor on Environmental Science, Vol. 3, No.2*, pp. 67-75.
- Kasapgil, B., Anderson, G., & Ince, O. (1994). An investigation into the pre-treatment of dairy wastewater prior to aerobic biological treatment. *Water Science and Technology, Vol. 29, No.9*, pp. 205-212.
- Kato, M. (1994). The role of homoacetogenic bacteria in anaerobic digestion. *Internal Report, University College Galway Ireland*.
- Kim, M., Ahn, Y., & Speece, E. (2002). Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs. thermophilic. *Water Research, Vol. 36*, pp. 4369-4385.
- Kolarski, R., & Nyhuis, G. (1995). The use of sequencing batch reactor technology for the treatment of highstrength dairy processing waste. *Proc. 50 th Purdue Industrial Waste Conference*, pp. 485-494.
- Koster, I., & Cramer, A. (1987). Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty-acids. *Applied and Environmental Microbiology, Vol. 53*, pp. 403-409.
- Koyuncu, I., Turan, M., Topacik, D., & Ates, A. (2000). Application of low pressure nanofiltration membranes for the recovery and reuse of dairy industry effluents. *Water Science and Technology, Vol. 41, No. 1*, pp. 213-221.

- Kugelman, I., & Chin, K. (1971). Toxicity, synergism, and antagonism in anaerobic waste treatment processes. In: R.F. Gould (Ed.) *Anaerobic biological treatment processes*. American Chemical Society, Washington, E.U.A.
- Lalman, J., & Bagley, D. (2001). Anaerobic degradation and methanogenic inhibitory effects of oleic and steric acids. *Water Res August*; Vol. 35, No. 12:2, pp. 2975-2983.
- Lau, I., & Fang, H. (1997). Effect of temperature shocks to thermophilic granules. *Water Research*, Vol. 31, No.10, pp. 2626- 2632.
- Lawrence, A. (1971). Application of process kinetics to design of anaerobic processes. *Adv. Chem. Ser.*, Vol. 105, pp. 163-189.
- Lema, J., Méndez, R., Iza, J., Garcia, P., & Fernández-Polanco, F. (1991). Chemical reactor engineering concepts in design and operation of anaerobic treatment processes. *Water Science and Technology*, Vol. 24, No. 8, pp. 79-86.
- Lettinga, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment. *Antonie van Leewenhoek*, Vol. 67, pp. 3-28.
- Lettinga, G. (1996). Sustainable integrated biological wastewater treatment. *Water Science and Technology*, Vol. 33, No.3, pp. 85-98.
- Lettinga, G. R., Grin, D., de Zeeuw, W., Hulshoff Pol, L., van Velsen, A., Hobma, S., & Zeeman, G. (1981). Anaerobic treatment of sewage and low strength waste waters. Hughes, D. E., D. A. Stafford, B. I. Wheatley, W. Baader, G. Lettinga, E. J. Nyns, W. Verstraete, and R. L. Wentworth (eds). *Elsevier biomedical Press Amsterdam. Anaerobic Digestion*, pp. 271-291.
- Lettinga, G., & Hulshoff Pol, L. (1991). UASB-Process design for various types of wastewaters. *Water Science and Technology (G.B.)*, Vol. 24, pp. 87–107.
- Lettinga, G., Field, J., Van Lier, J., Zeeman, G., & Hulshoff Pol, L. (1997). Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future. *Water Science and Technology*, Vol. 35, No.10, pp. 5-12.
- Lettinga, G., Hobma, S., Hulshoff Pol, L., de Zeeuw, W., de Jong, P., Grin, P., & Roersma, R. (1983). Design operation and economy of anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, Vol. 15, pp. 177-195.
- Lettinga, G., Hulshoff Pol, L., & Zeeman, G. (1998). Lecture notes on Biological Wastewater Treatment – Part I Anaerobic Wastewater Treatment. *Agricultural University of*

Wageningen, Sub-Department of Environmental Technology, Wageningen, The Netherlands.

- Lettinga, G., VanVelsen, A. F., Hobma, S. W., Dezeew, W., & Klapwijk, A. (1980). Use of upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 22, pp. 699-734.
- Lo, K., Bulley, N., & Kwong, E. (1985). Sequencing aerobic batch reactor treatment of milking parlour wastewater. *Agric Wastes*, Vol. 13, No. 2, pp.131-136.
- Lorowitz, W., Zhao, H., & Bryant, M. (1989). Syntrophomonas wolfei subsp. wolfei subsp. nov.; and emended descriptions of the genus and species. *International Journal of Systematic Bacteriology*, Vol.39, pp. 545-556.
- MacLeod, F., Guiot, S., & Costerton, J. (1995). Electron microscopic examination of the extracellular polymeric substances in anaerobic granular biofilms. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, Vol. 11, pp. 481-485.
- Mahoney, E., Varangu, L., Cairns, W., Kosaric, N., & Murray, R. (1987). The effect of calcium on microbial aggregation during UASB start-up. *Water Science and Technology*, Vol. 19, pp. 249-260.
- Malina, J., & Pohland, F. (1992). Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. *Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania, USA*.
- McCarthy, P., Kennedy, K., & Droste, R. (1990). Role of resin acids in the anaerobic toxicity of chemithermomechanical pulp wastewater. *Water Research*, Vol. 24, No. 11, pp. 1401-1405.
- McCarty, P. (1964). Anaerobic waste treatment fundamentals. *Part 3. Public Works*, pp. 91-94.
- Monroy, O., Vázquez, F., Derramadero, J., & Guyot, J. (1995). Anaerobic-aerobic treatment of cheese wastewater with national technology in Mexico: the case of "el sauz". *Water Science and Technology*, Vol 32, No. 12, pp. 149-156.
- Morvai, L., Mihaltz, P., Czako, L., Peterfy, M., & Hollo, J. (1990). The influence of organic load on granular sludge development in an acetate-fed system. *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 33, pp. 463-468.
- Mosey, F. (1981). Anaerobic biological treatment of food industry waste waters. *Water Pollution Control*, pp. 273-289.

- Nadais, H. (2002). Tratamento de efluentes de indústrias de laticínios em reatores UASB com funcionamento intermitente. *Tese de doutoramento. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro*, pp. 1-70.
- Nadais, H., Barbosa, M., Capela, I., Arroja, L., Ramos, C., Grilo, A., . . . Leitão, J. (2011). Enhancing wastewater degradation and biogas production by intermittent operation of UASB reactors. *Energy, Vol. 36, No. 4*, pp. 2164-2168.
- Nadais, H., Capela, I., & Arroja, L. (2006). Intermittent vs continuous operation of upflow anaerobic sludge bed reactors for dairy wastewater and related microbial changes. *Water Science and Technology, Vol. 54, No.2*, pp. 103-109.
- Nadais, H., Capela, I., Arroja, L., & Duarte, A. (2001a). Kinetic analysis of anaerobic degradation of dairy wastewater. *Proc. of the 9th World Congress on Anaerobic Digestion – 2001, Antwerp, Belgium*, pp. 203-208.
- Nadais, H., Capela, I., Arroja, L., & Duarte, A. (2001b). Effects of organic, hydraulic and fat shocks on the performance of UASB reactors with intermittent operation. *Water Science Technology, Vol. 44, No. 4*, pp. 45-57.
- Nadais, H., Capela, I., Arroja, L., & Duarte, A. (2003). Biosorption of milk substrates onto anaerobic flocculent and granular sludge. *Biotechnol. Prog. 19*, pp. 1053-1055.
- Nadais, H., Capela, I., Arroja, L., & Duarte, A. (2005a). Optimum cycle time for intermittent UASB reactors treating dairy wastewater. *Water Research, Vol. 39, No. 8*, pp. 1511-1518.
- Nadais, H., Capela, I., Arroja, L., & Duarte, A. (2005b). Treatment of dairy wastewater in UASB reactors inoculated with flocculent biomass. *Water SA, Vol. 31, No. 4*, pp. 603-607.
- Nadais, H., Leitão, J., Cunha, A., Almeida, A., Capela, I., & Arroja, L. (2008). Intermittent Operation of UASB Reactors as a way to improve biomass adaptation to complex substrates. *IX Taller y Simposio Latinoamericano de Digestión Anaerobia, Ilha de Páscoa, Chile, 19-23 Outubro 2008*.
- Nadais, H., Silva, A., Couras, C., Capela, I., & Arroja, L. (2014a). Anaerobic degradation of dairy wastewater in intermittent UASB reactors: influence of effluent recirculation.
- Nadais, M. H., Couras, C. S., Louros, V. L., Grilo, A. M., Leitao, J. H., Capela, M. I., & Arroja, L. M. (2014b). Effects of operational shocks on key microbial populations for biogas production in UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactors. *Energy, Elsevier*, pp. 866-873.
- Nysten, R. (1981). Les eaux résiduaires des laiteries. *La Technique de l'Eau et de l'Assainissement, Vol. 411*, pp. 19-26.

- O'Flaherty, V., Collins, G., & Mahony, T. (2006). The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, Vol. 5, pp. 39-55.
- Öztürk, I., Eroglu, V., Ubay, G., & Demir, I. (1993). Hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor (HUASBR) treatment of dairy effluents. *Water Science and Technology*, Vol. 28, pp. 77-85.
- Ozturk, I., Ubay, G., & Demir, I. (1993). Hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor treatment of dairy effluent (HUASBR). *Water Science and Technology*, Vol. 28, No. 2, pp. 77-81.
- Palatsi, J., Laureni, M., Andrés, M., Flotats, X., Nielsen, H., & Angelidaki, I. (2009). Recovery strategies from long-chain fatty acids inhibition in anaerobic thermophilic digestion of manure. *Bioresource Tecnology*, Vol. 100, No. 20, pp. 4588-4596.
- Parkin, G., & Owen, W. (1986). Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges,. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, Vol. 112, No. 5, pp. 867-919.
- Passeggi, M., López, I., & Borzacconi, L. (2009). Integrated anaerobic treatment of dairy industrial wastewater and sludge. *Water Science and Technology*, Vol. 59, pp. 501-506.
- Pavlostathis, S., & Giraldo-Gomez, E. (1991). Kinetics of anaerobic treatment. *Water Science and Technology* Vol. 24, No. 8, pp. 35-59.
- Pereira, M., Cavaleiro, A., Mota, M., & Alves, M. (2003). Accumulation of long chain fatty acids onto anaerobic sludge under steady state and shock loading conditions: effect on acetogenic and methanogenic activity. *Water Science and Technology*, Vol. 48, No. 6, pp. 33-40.
- Pereira, M., Roest, K., Stams, A., Mota, M., Alves, M., & Akkermans, A. (2002). Molecular monitoring of microbial diversity in exped granular sludge bed (EGSB) reactors treating oleic acid. *FEMS Microbiology Ecology*, Vol. 41, pp. 95-103.
- Perle, M., Kimchie, S., & Shelef, G. (1995). Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy waste-water. *Water Research*, Vol. 29, No.6, pp. 1549-1554.
- Petruy, R., & Lettinga, G. (1997). Digestion of a milk-fat emulsion. *Bioresource Technology*, Vol. 61, pp. 141-149.
- Rajeshkumar, K., & Jayacheran, K. (2004). Treatment of dairy wastewater using a selected bacterial isolate, *Alcaligenes* sp. MMRR7. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 118, pp. 65-72.
- Rajeshwari, K., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K., & Kishore, V. (2000). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 4, pp. 135-156.

- Ramakrishnan, A., & Gupta, S. (2008). Effect of effluent recycling and shock loading on the biodegradation of complex phenolic mixture in hybrid UASB reactors. *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 3745-3753.
- Ramsay, I. (1997). Modelling and control of high rate anaerobic wastewater treatment systems. *Report 270. Department of Chemical Engineering, University of Queensland, Brisbane, Australia.*
- Rico, J., García, P., & Fernández-Polanco, F. (1991). Anaerobic treatment of cheese production wastewater using UASB reactor. *Bioresource Technology*, Vol. 37, pp. 271-276.
- Riffat, R., & Dague, R. (1995). Laboratory studies on the anaerobic biosorption process. *Water Environmental Research*, Vol. 67, pp. 1104-1110.
- Rinzema, A. (1988). Anaerobic treatment of wastewater with high concentration of lipids or sulfate. *Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.*
- Rinzema, A., Boone, M., Vanknippenberg, K., & Lettinga, G. (1994). Bactericidal effect of long chain fatty-acids in anaerobic digestion. *Water Environment Research*, Vol. 66, No. 1, pp. 40-49.
- Rinzema, A., Vanveen, H., & Lettinga, G. (1993). Anaerobic-digestion of triglyceride emulsions in exped granular sludge bed reactors with modified sludge separators. *Environmental Technology*, Vol. 14, pp. 423-432.
- Rodriguez, J., Kleerebezem, R., Lema, J. M., & Van Loosdrecht, M. C. (2006). Modeling product formation in anaerobic mixed culture fermentations. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 93, No. 3, pp. 592-606.
- Roy, F., Samain, E., Dubourguier, H., & Albagnac, G. (1986). *Syntrophomonas sapovorans* sp. nov., a new obligately proton reducing anaerobe oxidizing saturated and unsaturated long longchain. *Archives of Microbiology*, Vol. 145, pp. 142-147.
- Rusten, B., Odegaard, H., & Lundar, A. (1992). Treatment of dairy wastewater in a novel moving bedbiofilm reactor. *Water Science and Technology*, Vol. 26, No. 3-4, pp. 703-711.
- Rusten, B., Siljudalen, J., & Strand, H. (1996). Upgrading of a biological-chemical treatment plant for cheese factory wastewater. *Water Science and Technology*, Vol. 34, No. 11, pp. 41-49.
- Sakharova, Z., & Rabotnova, I. (1976). Effects of pH on physiological and biochemical properties of chemostatic culture of *Bacillus megaterium*. *Mikrobiologiya (Engl Transl)*, Vol. 46, pp. 15-21.

- Saléh, B., Campos, C., & Figueiredo, J. (2009). Survey of kinetic parameters measured in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) in pilot-scale treatment of dairy wastewater. *ActaScientiarum-Technology*, Vol. 31, pp. 51-56.
- Salminen, E., & Rintala, J. (2002). Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultryslaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading. *WaterResearch*, Vol. 36, pp. 3175-3189.
- Santos, A., Aquino, S., Carvalho, C., Vieira, L., & Gontijo, E. (2010). Characterization and treatability of wastewater from a dying hood of a furniture industry. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Vol. 15, No. 4, pp 357-366.
- Sanz, J. L., & Köchling, T. (2007). Molecular biology techniques used in wastewater treatment: An overview. *Process Biochemistry*, Vol. 42, No. 2, pp. 119-133.
- Särner, E. (1986). Influence and control of H₂S on full-scale plants and pilot plant experiments. In *Conference Papers of "Anaerobic Treatment a Grown-Up Technology", AQUATEC'86, Industrial Presentations B.V., Schiedam*, pp. 189-204.
- Sayed, S. (1987). Anaerobic treatment of slaughterhouse wastewater using the UASB process. *Ph.D Thesis, Agricultural University of Wageningen, Wageningen, The Netherlands*.
- Sayed, S., & Fergala, M. (1995). Two-stage UASB concept for treatment of domestic sewage including sludge stabilisation process. *Water Science and Technology*, Vol. 32, No. 11, pp. 55-63.
- Schink, B. (1997). Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, Vol. 61, No. 2, pp. 262-280.
- Seagren, E., Levine, A., & Dague, R. (1991). High pH effects in anaerobic treatment of liquid industrial by-products 45^a Purdue Industrial Waste Conference Proceedings. *Lewis Publishers*, pp. 377-386.
- Seghezzo, L., Zeeman, G., van Lier, J., Hamelers, H., & Lettinga, G. (1998). The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource Technology*, Vol. 65, pp. 175-190.
- Shamir, E., Thompson, T., Karpiscak, M., Freitas, R., & Zauderer, J. (2001). Nitrogen accumulation in a constructed wetland for dairy wastewater treatment. *J Am Water Resources Association*, Vol. 37, No. 2, pp. 315-325.

- Shigematsu, T., Tang, Y., Mizuno, Y., Kawaguchi, H., Morimura, S., & Kida, K. (2006). Microbial diversity of mesophilic methanogenic consortium that can degrade long-chain fatty acids in chemostat cultivation. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 102, pp. 535-544.
- Shin, H., & Paik, B. (1990). Improved performance of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors by operating alternatives. *Biotechnology Letters*, Vol. 12, pp. 469-474.
- Siebel, M. (1991). Modeling the UASB reactor, Series on anaerobic wastewater treatment, Ed No. SC06/002. *Agricultural University of Wageningen, Wageningen, The Netherlands*.
- Sierra-Alvarez, R. (1990). The role of natural wood constituents on the anaerobic treatability of forest industry wastewaters. *Doctoral thesis Wageningen, Netherlands*.
- Singh, R., Kumar, S., & Ojha, C. (1998). A critique on operational strategies for start-up of UASB reactors: effects of sludge loading rate and seed/biomass concentration. *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 1, pp. 107-119.
- Snape, J. B., J., D. I., J., I., & E., P. J. (1995). Dynamics of Environmental Bioprocesses. pp.124-135.
- Soto, M., Méndez, R., & Lema, J. (1992). Characterization and comparison of biomass from mesophilic and thermophilic fixed bed anaerobic digesters. *Water Science and Technology*, Vol. 25, No. 7, pp.203-212.
- Sousa, D., Pereira, M., Smidt, H., Stams, A., & Alves, M. (2007a). Molecular assessment of complex microbial communities degrading long chain fatty acids in methanogenic bioreactors. *FEMS Microbiology Ecology*, Vol. 60, pp. 252-265.
- Sousa, D., Pereira, M., Stams, A., Alves, M., & Smidt, H. (2007b). Microbial communities involved in anaerobic degradation of unsaturated or saturated long-chain fatty acids. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 73, No. 4, pp. 1054-1064.
- Sousa, D., Smidt, H., Alves, M., & Stams, A. (2007c). *Syntrophomonas zehnderi* sp nov., an anaerobe that degrades long-chain fatty acids in co-culture with *Methanobacterium formicicum*. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, Vol. 57, pp. 609-615.
- Speece, R. (1996). Toxicity response. In: *Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters*, R.E. Speece (Ed.), *Vanderbilt University, Archae Press, USA*, pp. 245-286.
- Speece, R., & Parkin, G. (1983). The response of methane bacteria to toxicity. In: *Proc.Third International Symposium on Anaerobic Digestion Boston, Massachussets*, pp. 23-35.

- Sperling, V. M. (1996). Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 2. ed. – Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais.
- Strydom, J., & Mostert, J. (1997). Two-phase anaerobic digestion of three different dairy effluents using a hybrid bioreactor. *Water SA*, Vol. 23, pp. 151-156.
- Talbot, R. (1992). Optimizing dairy wastewater treatment using biological equalization. *Food Industry Environmental Conference*, pp. 403-410.
- Tawfik, A., Sobhey, M., & Badawy, M. (2008). Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS system). *Desalination*, Vol. 227, pp. 167-177.
- Tay, J., & Yan, Y. (1996). Influence of substrate concentration on microbial selection and granulation during start-up of upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Water Environment Research*, Vol. 68, pp. 1140-1150.
- Thaveesri, J., Boucneau, G., Gernaey, K., Kaonga, B., & Verstraete, W. (1994). Organic and ammonia nitrogen in relation to granular sludge growth. *Water Science and Technology*, Vol. 30, No. 12, pp. 43-54.
- Thaveesri, J., Gernaey, K., Kaonga, B., Boucneau, G., & Verstraete, W. (1995). Organic and ammonium nitrogen and oxygen in relation to granular sludge growth in lab-scale UASB reactors. *Water Science and Technology*, Vol. 30, No. 12, pp. 43-53.
- Thomson, C., Delaquis, P., & Mazza, G. (1999). Detection and measurement of microbial lipaseactivity: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Vol. 39, pp. 165-187.
- Timofeyeva, S. (1992). Wastewaters from dairy industry enterprises and modern methods of their decontamination. *J Water Chem Technology*, Vol. 14, No. 8, pp.43-49.
- Tiwari, M., Guha, S., Harendranath, C., & Tripathi, S. (2006). Influence of extrinsic factors on granulation in UASB reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 71, No. 2, pp. 145-154.
- Totzke, D. (1992). Anaerobic treatment in the dairy industry. *Proc. 1992 Food Ind. Environ. Conf.*, pp. 3-16.
- Totzke, D. (2001). Anaerobic treatment technology overview. *Applied Technologies*.
- Van den Berg, L., & Kennedy, K. (1983). Dairy wastewater treatment with anaerobic stationary fixed film reactors. *Water Science and Technology*, Vol. 15, pp. 359-368.

- Van Haandel, C., & Lettinga, G. (1994). Anaerobic Sewage Treatment – A practical guide for regions with a hot climate. *John Wiley & Sons, UK.ruiz*.
- Van Lier, J. B., Rebac, S., Lens, P., van Bijnen, F., Elferink, S., Stams, A. J., & Lettinga, G. (1997). Anaerobic treatment of partly acidified wastewater in a two-stage expanded granular sludge bed (EGSB) system at 8 degrees C. *Water Science and Technology*, Vol. 36, No. 6-7, pp. 317-324, 0273-1223.
- Vidal, G., Carvalho, A., Méndez, R., & Lema, J. (2000). Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. *Bioresource Technology*, Vol. 74, pp. 231-239.
- Viraraghavan, T., & Kikkeri, S. (1990). Effect of temperature on anaerobic filter treatment of dairy wastewater. *Water Science and Technology*, Vol. 22, No. 9, pp. 191-198.
- Vlyssides, A., Barampouti, E., & Mai, S. (2009). Influence of ferrous iron on the granularity of a UASB reactor. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 146, pp. 49-56.
- Ward, A., Hobbs, P., Holliman, P., & Jones, D. (2008). Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 7928-7940.
- Weiland, P., & Rozzi, A. (1991). The start-up, operation and monitoring of high-rate anaerobic treatment systems: a discussor's report. *Water Science and Technology*, Vol. 24, No. 8, pp. 257-277.
- Wheatley, A., Fisher, M., & Grobicki, A. (1997). Application of anaerobic digestion for the treatment of industrial wastewaters in europe. *Journal CIWEM*, Vol. 11, pp. 39-46.
- Whooley, M., O'Callaghan, & McLoughlin, A. (1983). Effect of substrate on the regulation of exoprotease production by *Pseudomonas Aeroginosas*. *J. Gen. Microbiol.*, Vol. 129, pp. 981-988.
- Wiersma, M., & Harder, W. (1978). A continuous culture study of the regulation of extracellular protease production in vitro. *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol. 44, pp. 141-155.
- Wiesmann, U., Choi, I., & Dombrowski, E.-M. (2007). Fundamentals of biological wastewater treatment. *Wiley-VCH, Alemanha*.
- Winkler, M. A. (1981). Biological treatment of wastewater. *West Sussex. Ellis Horwood*.
- Yoda, M., & Nishimura, S. (1997). Controlling granular sludge flotation in UASB reactors. *Water Science and Technology*, Vol. 36, No. 6-7, pp. 165-173.

- Young, J. (1991). Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters. *Water Science and Technology*, Vol. 24, No. 8, pp. 133-155.
- Young, J., & Dahab, M. (1983). Effect of media design on the performance of fixed-bed anaerobic reactors. *Water Science and Technology*, Vol. 15, Vol. 8-9, pp. 369-376.
- Yu, H., & Fang, H. (2002). Acidogenesis of dairy wastewater at various pH levels. *Water Science and Technology*, Vol. 45, pp. 201-206.
- Yu, Q., & Fang, P. (2003). Acidogenesis of gelatine-rich wastewater an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water Research*, Vol. 37, pp. 55-66.
- Zeeman, G., Seers, W., Wang, K., & Lettinga, G. (1997). Anaerobic treatment of complex wastewater and waste activated sludge - Application of an upflow anaerobic solid removal (UASR) reactor for the removal and pre-hydrolysis of suspended cod. *Water Science and Technology*, Vol. 35, pp. 121-128.
- Zehnder, A., & Stumm, W. (1988). Geochemistry and biogeochemistry of anaerobic bacteria. In *Biology of Anaerobic Microorganisms*, Alexander J. B. Zehnder (Ed.), John Wiley & Sons, New York, pp. 1-38.
- Zeikus, J. G. (1980). Microbial populations in digesters. In: Anaerobic Digestion. D.A. Stafford, B.I. Wheatley and D.E. Hughes (eds.), Applied Science Publishers, London, pp. 61-89.
- Zhang, C., Liu, X., & Dong, X. (2004). *Syntrophomonas curvata* sp nov., an anaerobe that degrades fatty acids in co-culture with methanogens. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, Vol.54, pp. 969-973.
- Zinder, S. H., & Korch, M. (1984). Non-aceticlastic methanogenesis from acetate: Acetate oxidation by a thermophilic syntrophic coculture. *Archives of Microbiology*, Vol. 138, pp. 263-272.
- Zonta, Z., Alves, M., Flotats, X., & Palatsi, J. (2013). Modelling inhibitory effects of long chain fatty acids in the anaerobic digestion process. *Water Res*, Vol. 47, No. 3, pp. 1369-1380.

Anexo I. Características gerais do reator UASB

Tabela 4.1 – Características gerais do reator UASB utilizado.

Caraterísticas	Reator UASB
Material	Acrílico
Diâmetro (cm)	9,4
Altura (cm)	86,0
Volume útil (L)	6,0
Área leito UASB (cm ²)	69,8

Anexo II. Resultados da calibração das bombas peristálticas

Ao longo da realização da atividade laboratorial procedeu-se à calibração das bombas de alimentação com o intuito de manter o requisito operatório do caudal de desejado (L.h⁻¹), regulando a potência da bomba de cada reator.

Inicialmente aplicaram-se diferentes potências a cada bomba peristáltica efetuando o controlo do volume que atravessou as mesmas num determinado período de tempo.

O caudal do efluente estimado para cada potência aplicada é dado pela seguinte equação:

$$Q(L.h^{-1}) = \frac{V_{medido}(L)}{\Delta tempo_{medido}(h)} \quad \text{Eq. 4.1)}$$

Tendo por base as diferentes potências aplicadas a cada bomba e o caudal estimado para as respetivas potências efetuou-se a linearização destes parâmetros assumindo que o eixo das ordenadas corresponde à potência aplicada e o eixo das abcissas ao caudal.

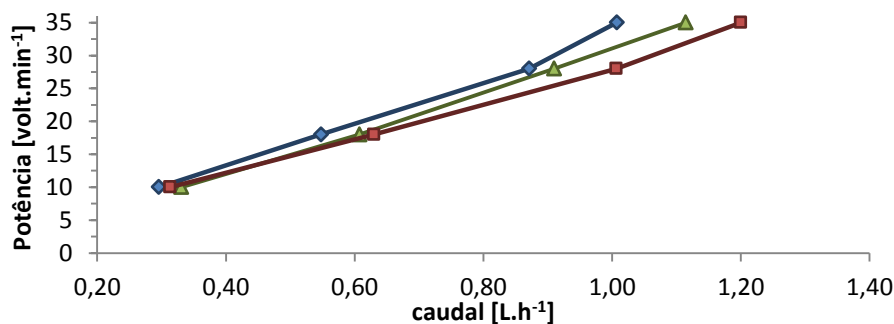


Figura 4.1 – Linearização das curvas do caudal em função da potência para cada bomba peristáltica.

A partir da relação das curvas do caudal em função da potência para cada bomba peristáltica foi possível adquirir as seguintes retas de calibração de caudal:

Bomba peristáltica 1: Potência ($\text{Volt} \cdot \text{min}^{-1}$) = $35,085 \times \text{Caudal (L/h)} - 4,207$; $r^2 = 0,978328$.

Bomba peristáltica 2: Potência ($\text{Volt} \cdot \text{min}^{-1}$) = $37,228 \times \text{Caudal (L/h)} - 3,4212$; $r^2 = 0,981024$.

Bomba peristáltica 3: Potência ($\text{Volt} \cdot \text{min}^{-1}$) = $30,243 \times \text{Caudal (L/h)} - 1,881$; $r^2 = 0,983193$.

Desta forma, e sabendo que o caudal pretendido, é possível adquirir a potência aplicada a cada bomba peristáltica.

Anexo III. Alcalinidade adicionada à alimentação

Tabela 4.2 – Alcalinidade adicionada aos reatores UASB na determinação das condições ótimas de operação.

Reagente	M [g.mol ⁻¹]	Conc. _{inicial} [g.L ⁻¹]	pesar:	volume a preparar [L]	Conc. _{final} [g.L ⁻¹]	Adicionar por L de alimentação [mL]
NaHCO ₃	84,0	100	200,0	2	0,4	4

Anexo IV. Macro e micro nutrientes adicionados à alimentação

Tabela 4.3 – Macronutrientes utilizados nos reatores UASB na determinação das condições ótimas de operação (adaptado de van Lier *et al.*, 1997).

Reagente	M [g.mol ⁻¹]	Elemento de interesse	M [g.mol ⁻¹]	% elemento	Conc. fina [mg.L ⁻¹]	Adicionar por L de alimentação	pesar: [g]	volume a preparar [L]
NH ₄ Cl	53,5	N	14,0067	0,26	86,802		331,5485	
KH ₂ PO ₄	136,1	P	30,9738	0,23	16,456		72,3083	
CaCl ₂ .2H ₂ O	147,0	Ca	40,0784	0,27	4,248	2	15,5809	2
MgSO ₄ .7H ₂ O	246,5	Mg	24,3051	0,10	1,733		17,5759	

Tabela 4.4 - Micronutrientes utilizados nos reatores UASB na determinação das condições ótimas de operação (adaptado de Van Lier *et al.*, 1997).

Reagente	M [g.mol ⁻¹]	Elemento de interesse	M [g.mol ⁻¹]	% elemento	Conc. fina [mg.L ⁻¹]	Adicionar por L de alimentação	pesar: [g]	volume a preparar [L]
FeCl ₂ .6H ₂ O	270,3	Fe	55,8452	0,21	0,403		1,9506	
CoCl ₂ .6H ₂ O	237,9	Co	58,9332	0,25	0,483		1,9498	
MnCl ₂ .4H ₂ O	197,9	Mn	54,9380	0,28	0,135		0,4863	
CuCl ₂ .2H ₂ O	170,5	Cu	63,5463	0,37	0,011		0,0295	
ZnCl ₂	136,4	Zn	65,3820	0,48	0,023		0,0480	
H ₃ BO ₃	61,8	B	10,8117	0,17	0,009	2	0,0514	2
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	1235,8	Mo	95,9620	0,08	0,048		0,6181	
Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O	263,0	Se	78,9630	0,30	0,029		0,0966	
NiCl ₂ .6H ₂ O	237,7	Ni	58,6934	0,25	0,012		0,0486	
EDTA	1,0	EDTA	1,0000	1,00	0,976		0,9760	

Anexo V. Metodologia analítica

(a) Carência química de Oxigénio (CQO)

O controlo do parâmetro da CQO permite determinar a quantidade de oxigénio necessário para oxidar, por via química, a matéria orgânica (total e solúvel) presente em amostras da alimentação e do efluente tratado que é suscetível de ser oxidada por um oxidante químico forte, em condições controladas. O produto resultante desta oxidação é proporcional à quantidade de oxigénio consumida ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$).

No método colorimétrico de refluxo fechado, a amostra é digerida, ocorrendo a oxidação do material orgânico presente na amostra por ação do ião dicromato devido ao facto do crómio do hexavalente passar ao estado trivalente. Ambas as espécies do crómio são coloridas e absorvem na região do visível do espectro.

O ião dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) absorve fortemente na região dos 400 nm onde a absorção do crómio (Cr^{3+}) é muito menor. Este absorve fortemente na região dos 600 nm, onde o dicromato possui uma absorção aproximadamente igual a 0.

(b) Carbono Orgânico Total (TOC)

A fração do TOC pode ser calculada a partir de outros parâmetros tais como a Carência Química de Oxigénio (CQO), a Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) ou ainda a partir do Carbono Orgânico Assimilável (COA). No entanto, e relativamente aos restantes parâmetros, a quantificação do TOC fornece uma expressão mais conveniente e direta do teor de matéria orgânica total, embora faculte diferentes tipos de informação.

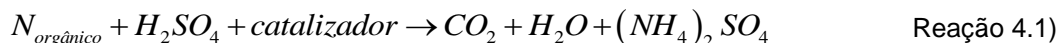
Ao contrário dos parâmetros de CQO ou CBO, o TOC é um parâmetro independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não mede outros elementos ligados organicamente, como o azoto e o hidrogénio e outros elementos inorgânicos que podem contribuir para a quantificação do CQO.

A presença de contaminantes orgânicos numa amostra pode degradar a capacidade de permuta de iões e servir como uma fonte de nutrientes para o crescimento biológico indesejado, ou até mesmo ser um fator prejudicial no processo de tratamento de águas residuais. No caso das águas potáveis, os compostos orgânicos podem reagir com os desinfetantes presentes no efluente para produzir compostos potencialmente tóxicos e cancerígenos.

Com o intuito de determinar a quantidade de carbono ligado organicamente, as moléculas orgânicas devem ser divididas em unidades de carbono simples e convertidas numa única forma molecular, que poderá ser medida quantitativamente.

(c) Azoto Kjeldahl

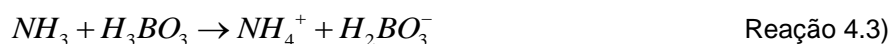
O processo de análise do Azoto *Kjeldahl* consiste na digestão ou mineralização de uma amostra por aquecimento com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), na presença de um catalisador. Esta etapa proporciona a redução do azoto orgânico ($N_{orgânico}$) a amónia, que por sua vez fica retida na solução sob a forma de sulfato de amónia ($(NH_4)_2SO_4$) (Reação 4.1).



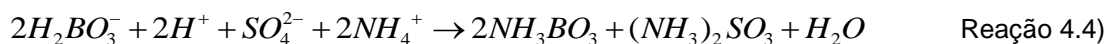
Após decorrer a etapa anterior, e na presença de uma base forte em excesso, nomeadamente o hidróxido de sódio (NaOH) (aq), o sulfato de amónia é deslocado, resultando numa solução contendo amónia (NH_3) (Reação 4.2).



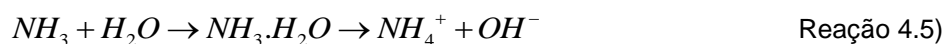
A amónia resultante da etapa anterior é destilada com vapor, que arrasta a amónia, ocorrendo a captura da mesma numa solução de ácido bórico (H_3BO_3), resultando uma solução ácida com borato ($H_2BO_3^-$) (Reação 4.3).



A quantificação da amónia é obtida após titulação da solução resultante da etapa anterior (Reação 4.3) com ácido sulfúrico (Reação 4.4).



As formas mais importantes do azoto inorgânico são o amoníaco e os nitratos. O amoníaco tendo uma elevada capacidade de solubilização em água, reage com a mesma formando o ião amónio (NH_4^+), num equilíbrio que se desloca para a esquerda a pH elevado (Reação 4.5).



(d) Fósforo Total

O fósforo é um composto predominante nas águas residuais quase exclusivamente sob a forma de fosfatos sendo estes classificados como ortofosfatos, fosfatos condensados e fosfatos ligados organicamente. Estas formas de fosfatos podem surgir a partir de diversas fontes. Algumas pequenas quantidades de ortofosfatos e fosfatos condensados são adicionados durante o tratamento de águas, podendo também provir de diversos produtos de limpeza comerciais utilizados nos processos de lavagem. Alguns ortofosfatos são utilizados com alguma frequência como potencial fertilizante agrícola. Os fosfatos orgânicos são formados principalmente por processos biológicos mas também podem ser formados a partir de ortofosfatos. Os resíduos alimentares, ou outros resíduos contidos nos efluentes domésticos contribuem para estes processos biológicos. Outros fosfatos também podem derivar de sedimentos e de lamas

biológicas, sob a forma de fosfatos inorgânicos precipitados incorporados em compostos orgânicos.

O fósforo é essencial para o crescimento de diversos organismos podendo ser o nutriente limitante da produtividade primária do meio aquático. Nos casos em que o fosfato é um nutriente limitante do crescimento biótico, algumas descargas de efluentes brutos, efluentes tratados, drenagem agrícola ou ainda a deposição de resíduos pode estimular o crescimento micro-aquático e certos microrganismos em quantidades elevadas.

Anexo VI. Resultados

(a) Ensaio com o Efluente da Indústria de Mobiliário de Madeira (EIMM)

Efeito da carga orgânica

- CQOs e TOC no efluente tratado

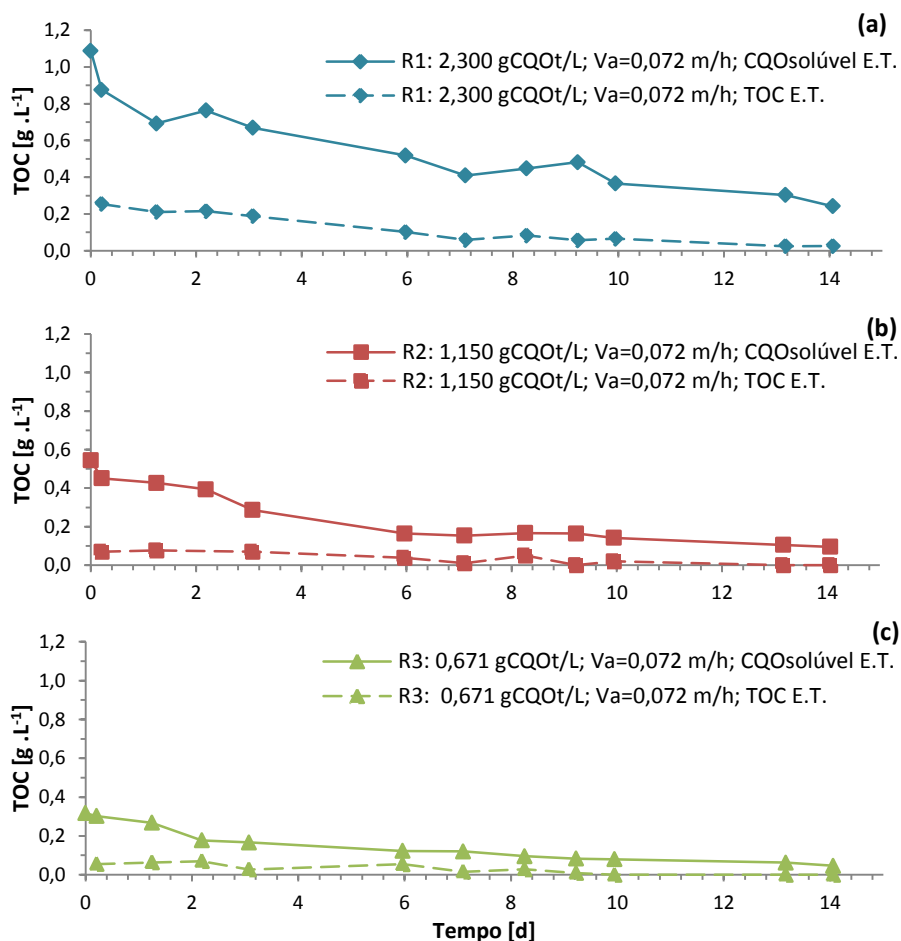


Figura 4.2 - Concentração de CQOs e TOC no efluente tratado para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c) na determinação da carga ótima do EIMM.

- Composição de Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV) no efluente tratado

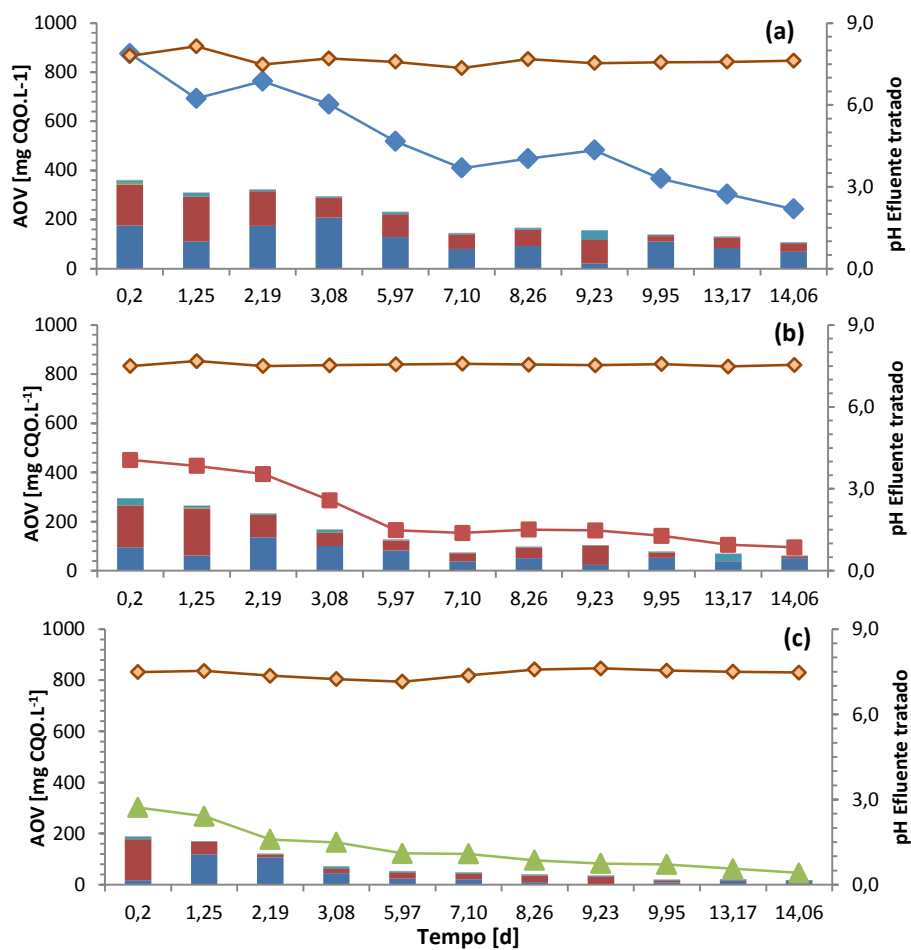


Figura 4.3 - Evolução da concentração de CQOs, da quantidade de AOV totais e do pH no efluente tratado para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c) na determinação da carga ótima do EIMM (Legenda: — pH do efluente tratado; — R1: 2,300 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,072 m.h⁻¹ CQOs do E.T.; — R2: 1,150 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,072 m.h⁻¹ CQOs do E.T.; — R3: 0,671 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,072 m.h⁻¹ CQOs do E.T.; — ácido acético, — ácido propiónico, — ácido *iso*-butírico; — ácido *n*-butírico, — ácido *iso*-valérico, — ácido *n*-valérico e — ácido *n*-capróico).

- Massa de CQO removida e massa de CQO-CH₄

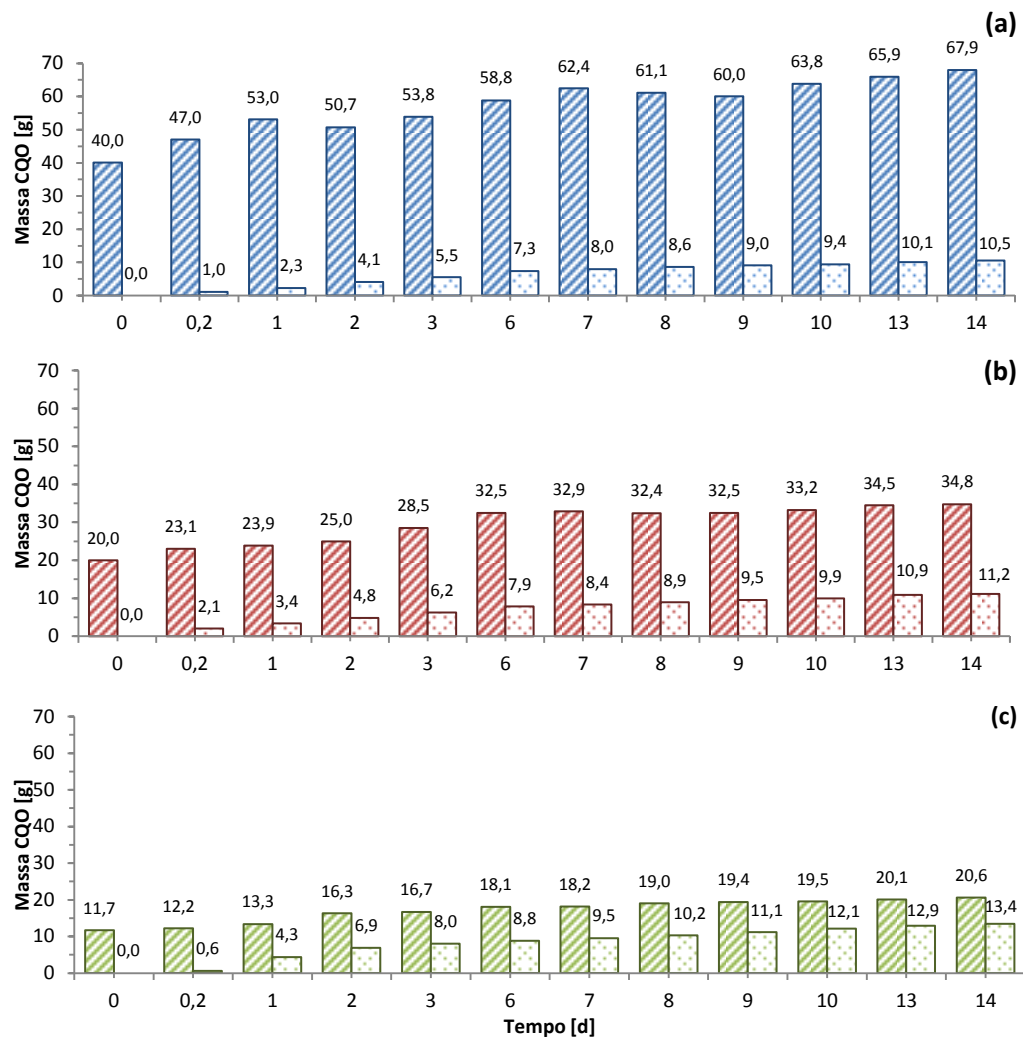


Figura 4.4 – Massa de CQO removida e massa de CQO-CH₄ do reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c) na determinação da carga ótima do EIMM (Legenda: R1: 2,300 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,072 m.h⁻¹, massa CQO removida; R2: 1,150 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,072 m.h⁻¹, massa CQO removida; R3: 0,671 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,072 m.h⁻¹, massa CQO removida; R1: 2,300 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,072 m.h⁻¹, massa CQO-CH₄; R2: 1,150 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,072 m.h⁻¹, massa CQO-CH₄; R3: 0,671 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,072 m.h⁻¹, massa CQO-CH₄).

Efeito da velocidade ascensional

- CQOs e TOC no efluente tratado

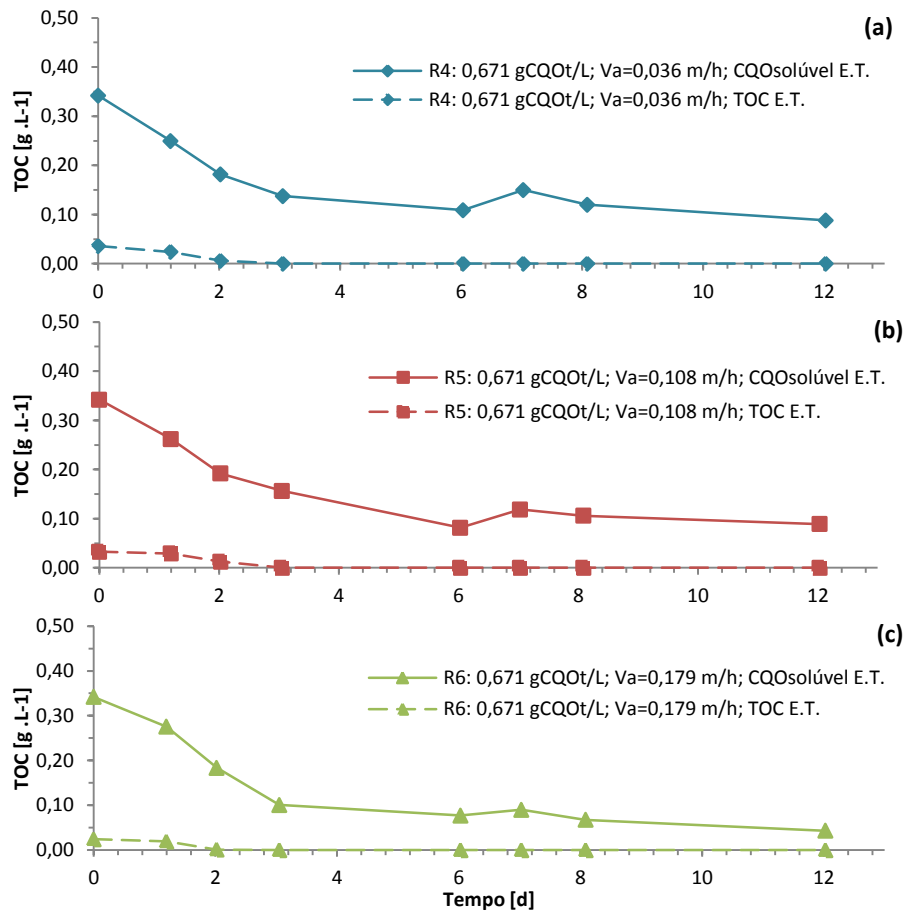


Figura 4.5 - Concentração de CQOs e TOC no efluente tratado para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c) na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM.

- Composição de Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV) no efluente tratado

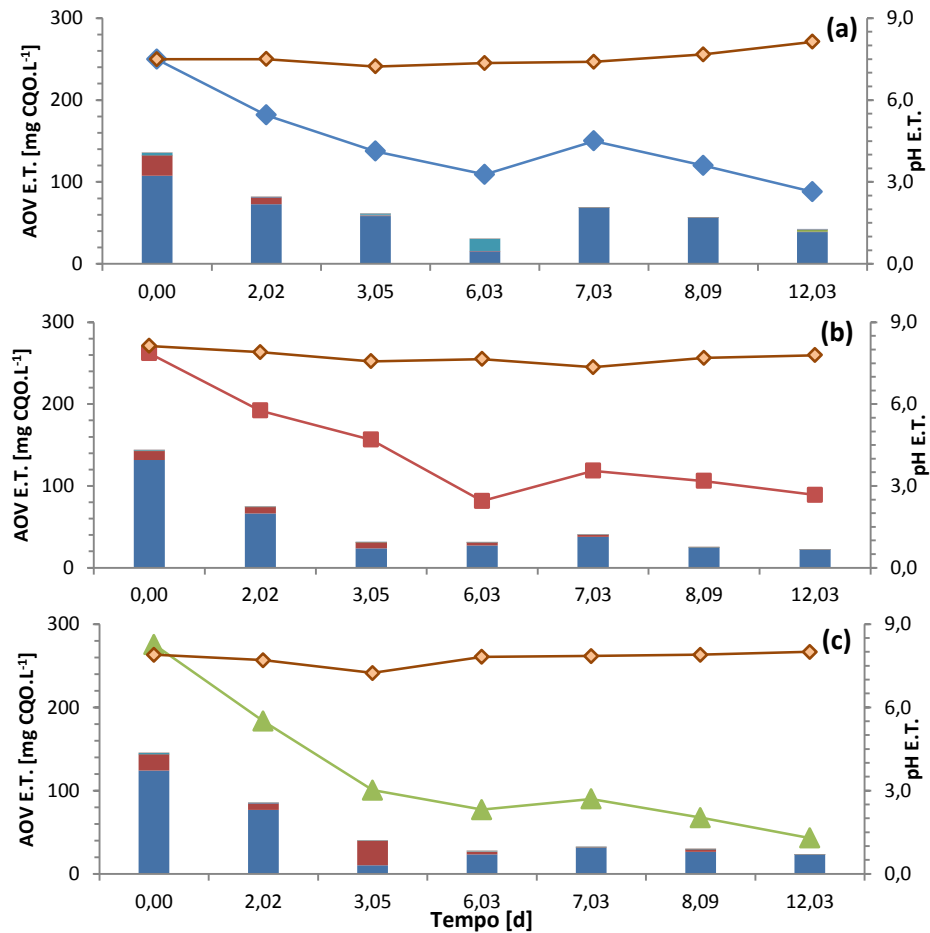


Figura 4.6 - Evolução da concentração de CQO s, da quantidade de AOV totais e do pH do efluente tratado para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c) na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM (Legenda: —◇— pH do efluente tratado; —◇— R4: $0,671 \text{ g CQO}_T \cdot \text{L}^{-1}$, $V_a=0,036 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ CQOs do E.T.; —■— R5: $0,671 \text{ g CQO}_T \cdot \text{L}^{-1}$, $V_a=0,108 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ CQOs do E.T.; —▲— R6: $0,671 \text{ g CQO}_T \cdot \text{L}^{-1}$, $V_a=0,179 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ CQOs do E.T.; ■ ácido acético, ■ ácido propiónico, ■ ácido iso-butírico; ■ ácido n-butírico, ■ ácido iso-valérico, ■ ácido n-valérico e ■ ácido n-capróico).

- Massa de CQO removida e massa de CQO-CH₄

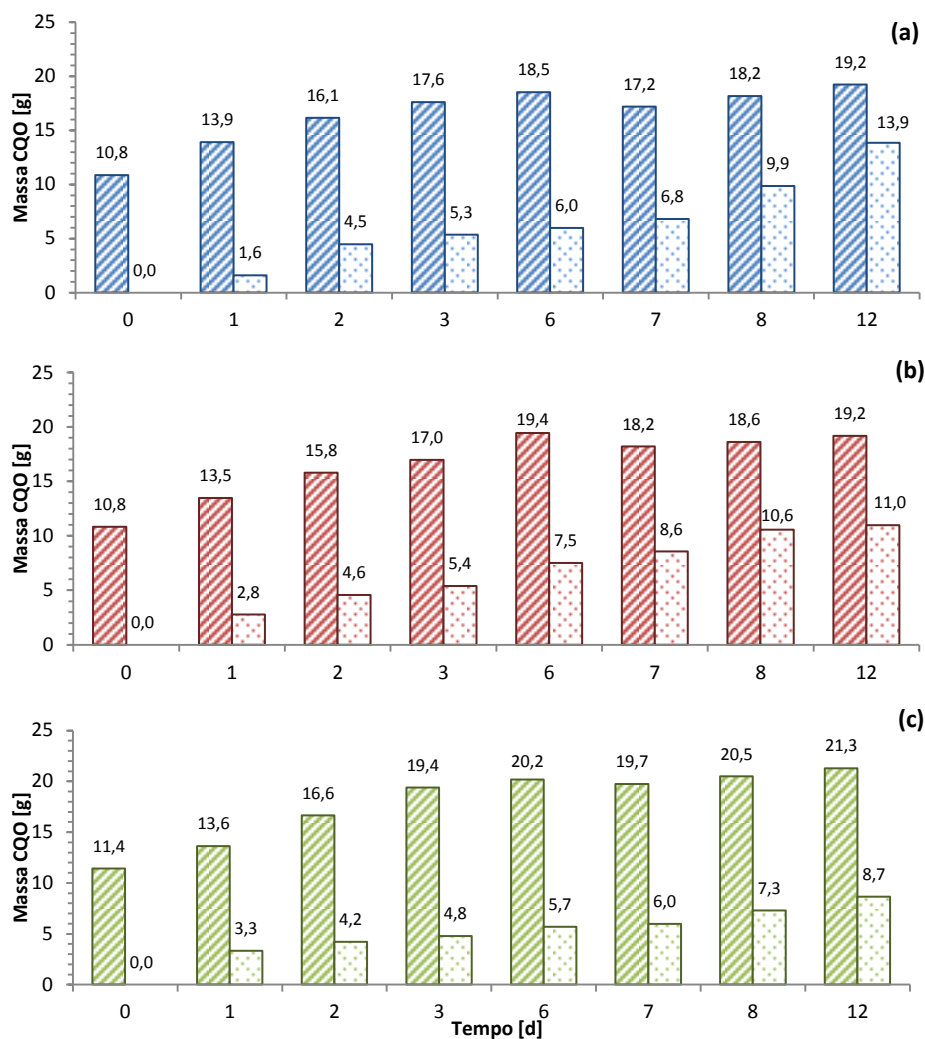


Figura 4.7 – Massa de CQO removida e massa de CQO-CH₄ do reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c) na determinação da velocidade ascensional ótima do EIMM (Legenda: ▨ R4: 0,671 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,036 m.h⁻¹, massa CQO removida; ▨ R5: 0,671 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,108 m.h⁻¹, massa CQO removida; ▨ R6: 0,671 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,179 m.h⁻¹, massa CQO removida; ▤ R4: 0,671 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,036 m.h⁻¹, massa CQO-CH₄; ▤ R5: 0,671 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,108 m.h⁻¹, massa CQO-CH₄; ▤ R6: 0,671 g CQO_T.L⁻¹, Va=0,179 m.h⁻¹, massa CQO-CH₄).

(b) Ensaios com o Efluente da Indústria de Laticínios (EIL)**Ensaios com Carga Orgânica de $5,0 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$**

- CQOs e TOC no efluente tratado

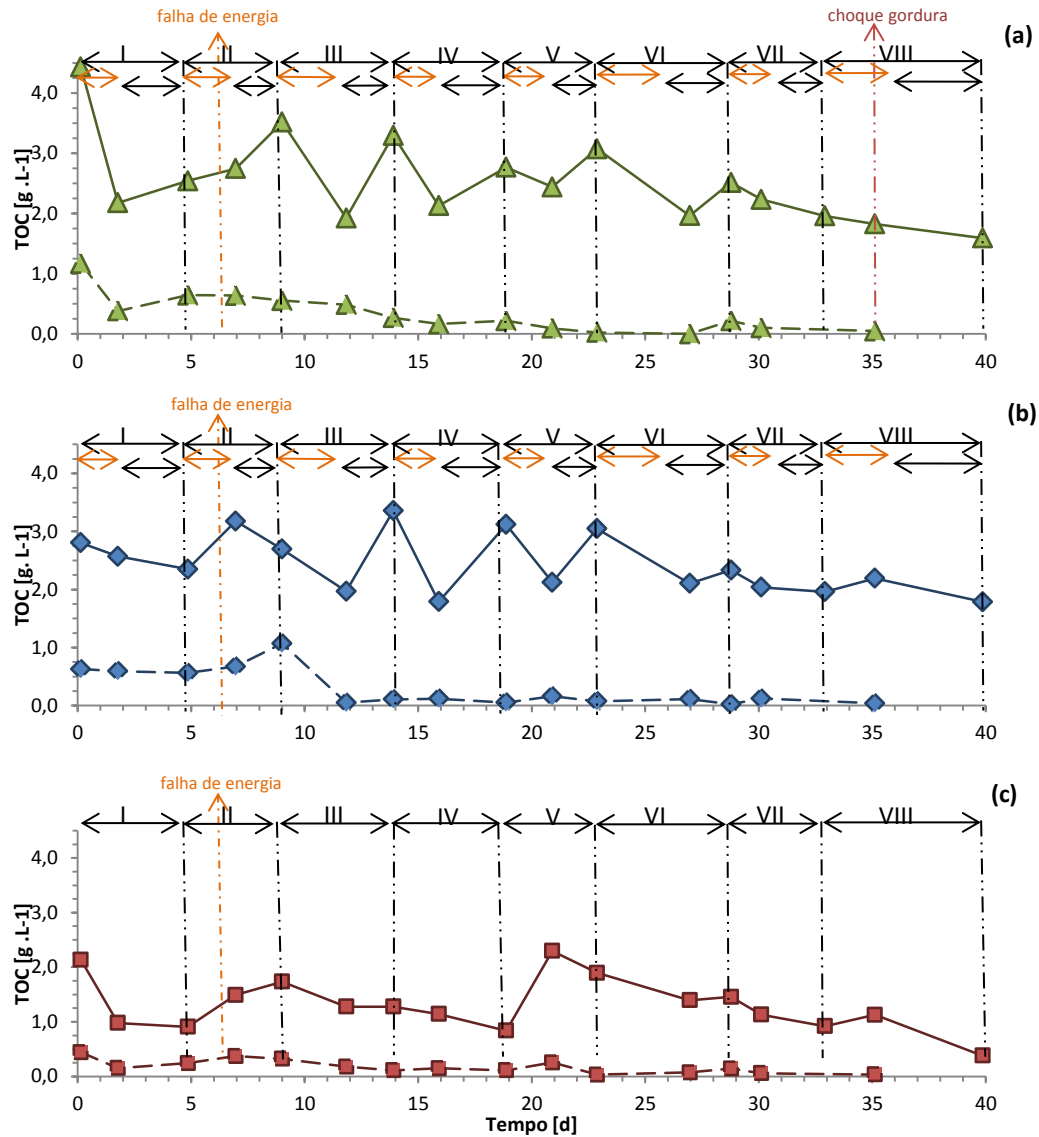


Figura 4.8 - Concentração de CQOs e TOC no efluente tratado para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c), na aplicação da Bv de $5,0 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ do EIL (Legenda: \blacktriangle R1: intermitente submetido ao choque de gorduras, CQOs; \blacklozenge R2: intermitente, CQOs; \blacksquare R3: contínuo, CQOs; \blacktriangle R1: intermitente submetido ao choque de gorduras, TOC; \blacklozenge R2: intermitente, TOC; \blacksquare R3: contínuo, TOC).

- Composição de Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV) no efluente tratado

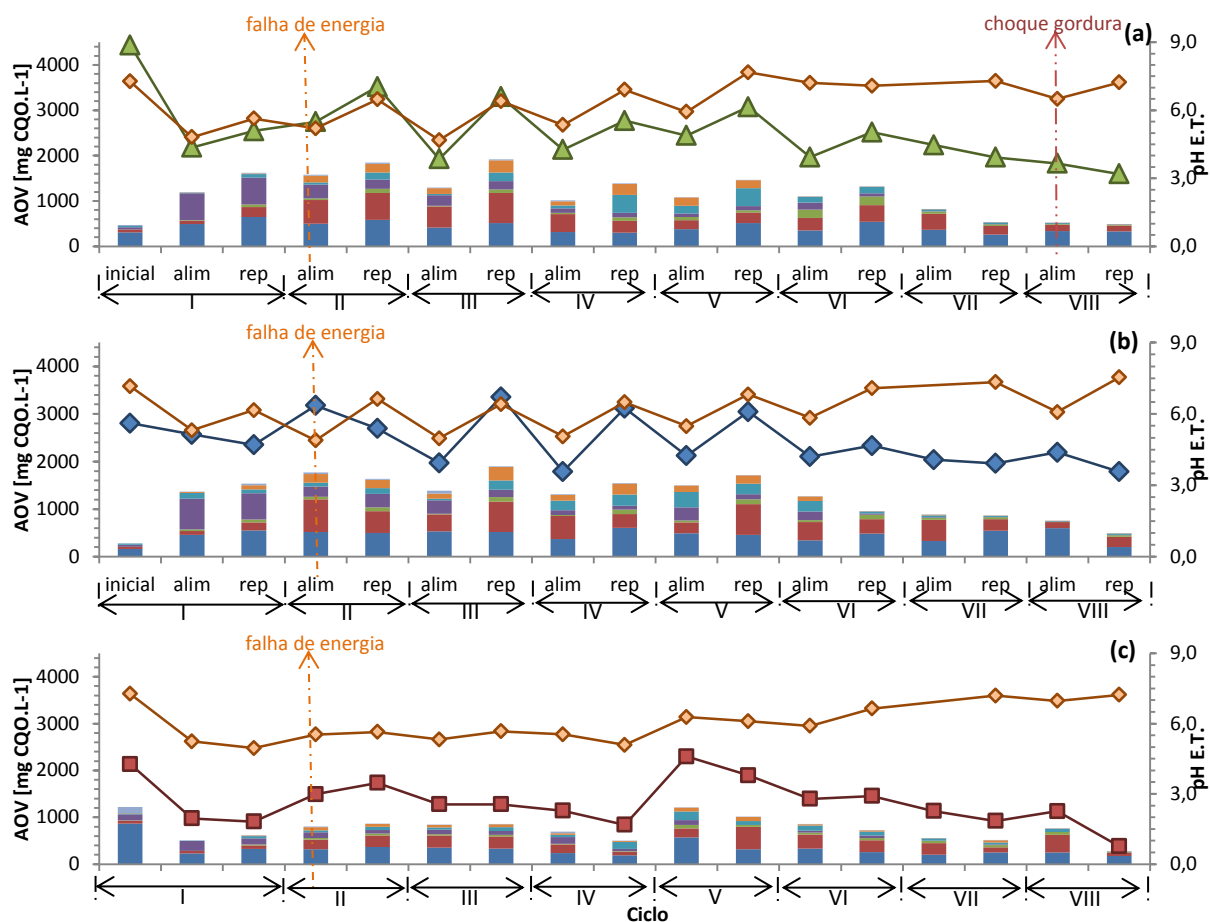


Figura 4.9 - Evolução da concentração de CQO s , da quantidade de AOV totais e do pH no efluente tratado para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c), na aplicação da Bv de 5,0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (Legenda: —◇— pH do efluente tratado; —△— R1: intermitente submetido ao choque de gorduras, CQOs; —◇— R2: intermitente, CQOs; —□— R3: contínuo, CQOs; ■ ácido acético, ■ ácido propiónico, ■ ácido iso-butírico; ■ ácido n-butírico, ■ ácido iso-valérico, ■ ácido n-valérico e ■ ácido n-capróico).

- Massa de CQO removida e massa de CQO-CH₄

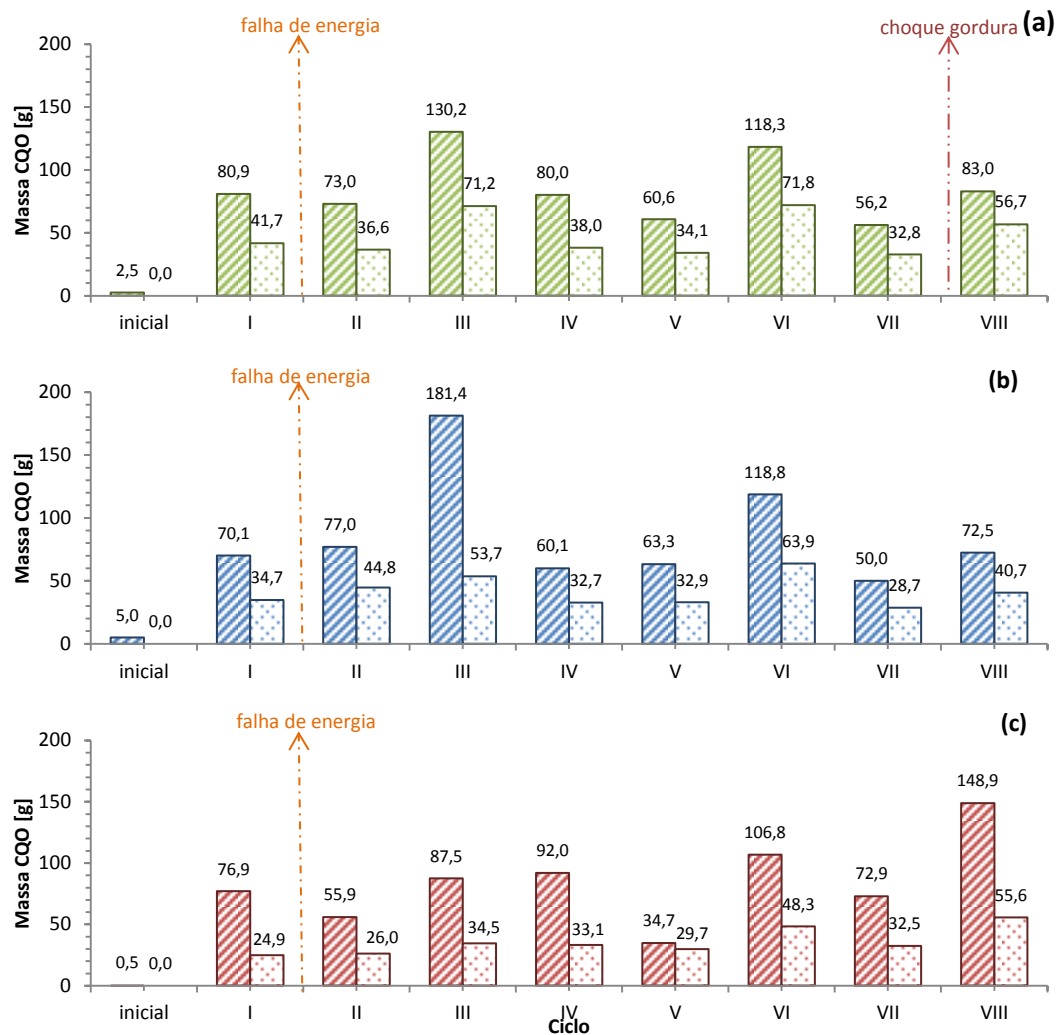


Figura 4.10 – Massa de CQO removida e massa de CQO-CH₄ para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c), na aplicação da Bv de 5,0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (Legenda: ■ R1: intermitente submetido ao choque de gorduras, massa CQO removida; ■ R2: intermitente, massa CQO removida; ■ R3: contínuo, massa CQO removida; ■ R1: intermitente submetido ao choque de gorduras, massa CQO-CH₄; ■ R2: intermitente, massa CQO-CH₄; ■ R3: contínuo, massa CQO-CH₄).

Ensaio com Carga Orgânica de 8,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹

- CQOs e TOC no efluente tratado

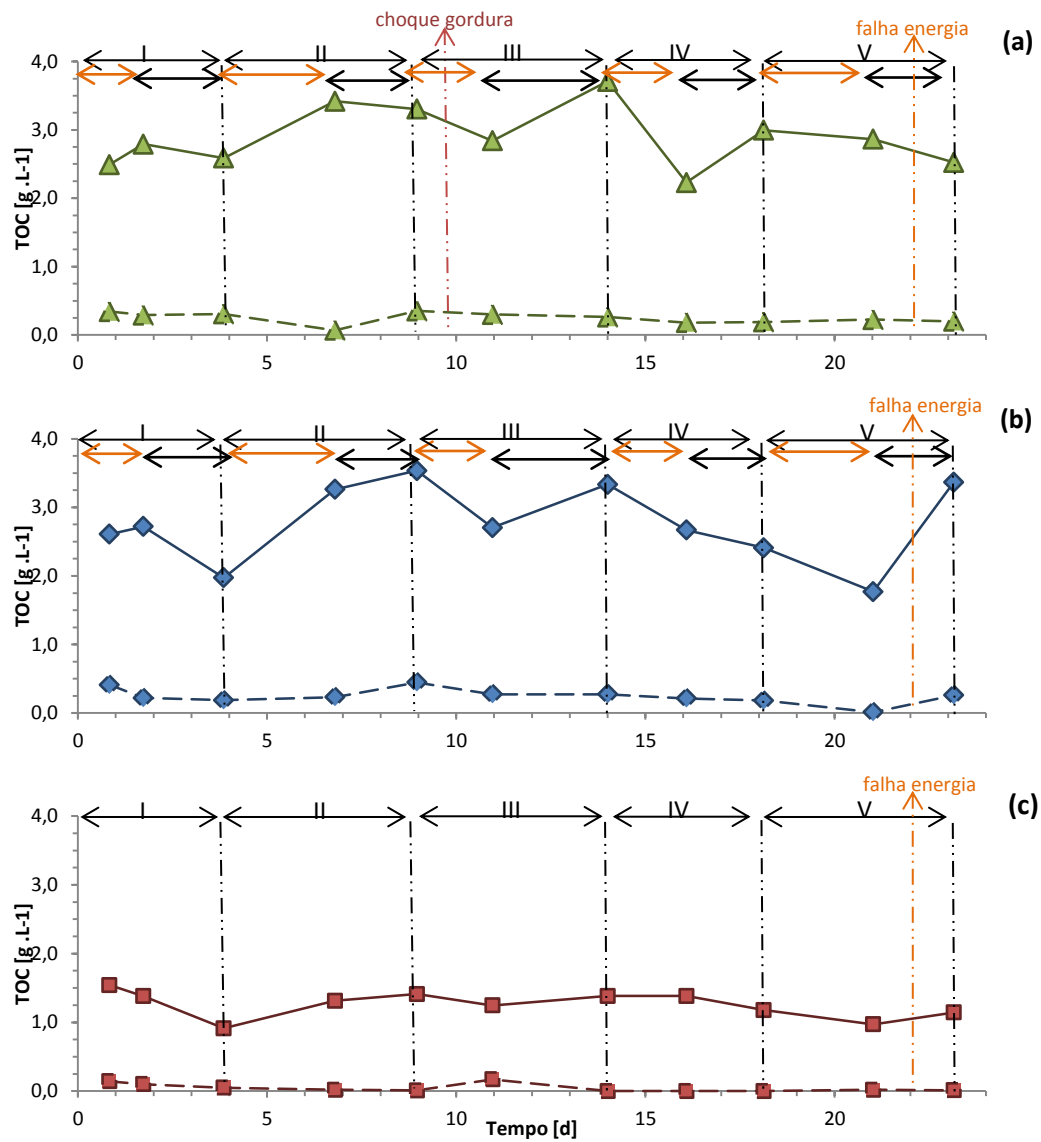


Figura 4.11 - Concentração de CQOs e TOC no efluente tratado para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c), na aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (Legenda: ▲ R4: intermitente submetido ao choque de gorduras, CQOs; ◆ R5: intermitente, CQOs; ■ R6: contínuo, CQOs; ▲ R1: intermitente submetido ao choque de gorduras, TOC; ◆ R2: intermitente, TOC; ■ R3: contínuo, TOC).

- Composição de Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV) no efluente tratado

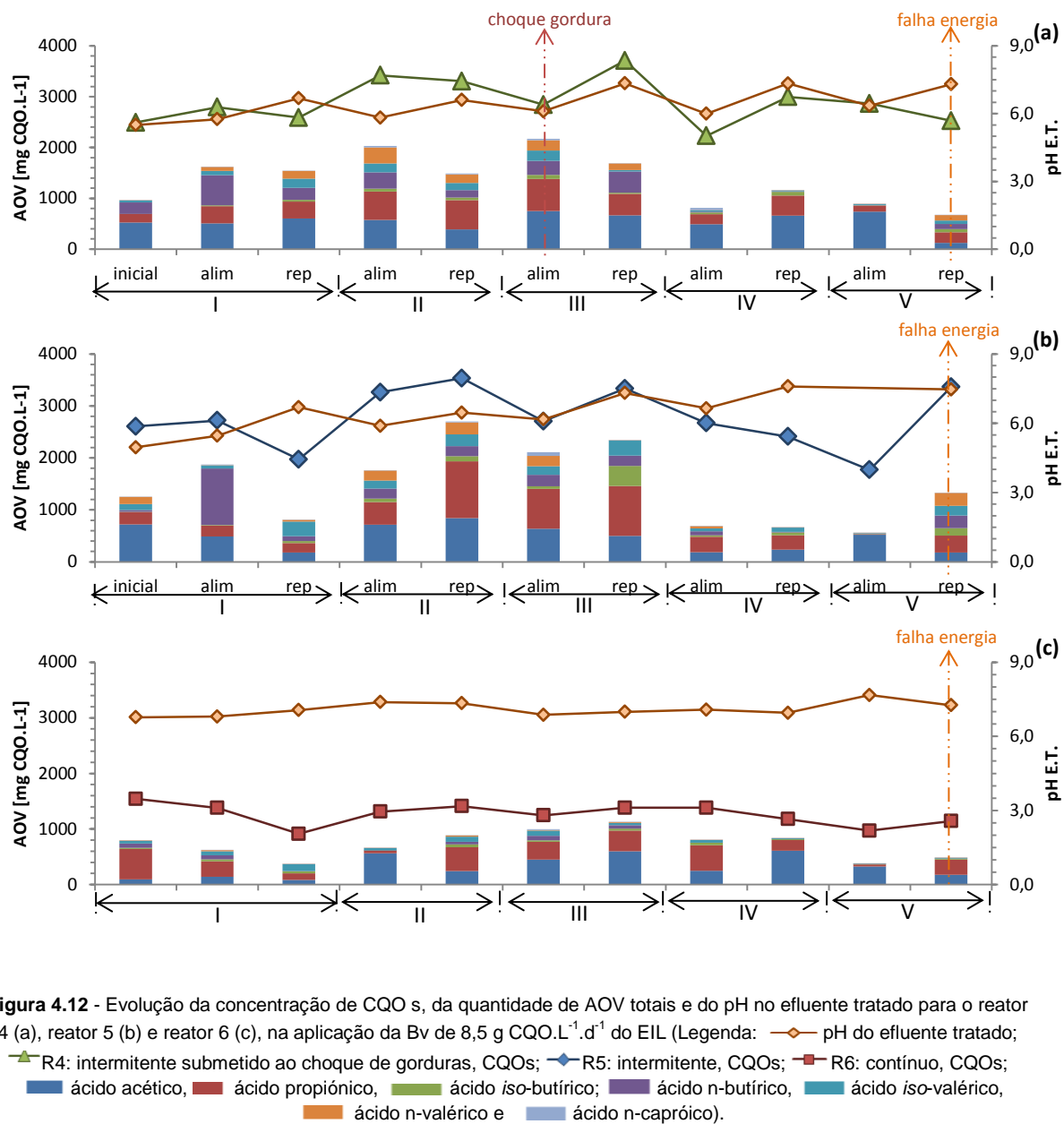


Figura 4.12 - Evolução da concentração de CQO s, da quantidade de AOV totais e do pH no efluente tratado para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c), na aplicação da Bv de $8,5 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ do EIL (Legenda: — pH do efluente tratado; — R4: intermitente submetido ao choque de gorduras, CQOs; — R5: intermitente, CQOs; — R6: contínuo, CQOs; — ácido acético, — ácido propiónico, — ácido iso-butírico; — ácido n-butírico, — ácido iso-valérico, — ácido n-valérico e — ácido n-capróico).

- Massa de CQO removida e massa de CQO-CH₄

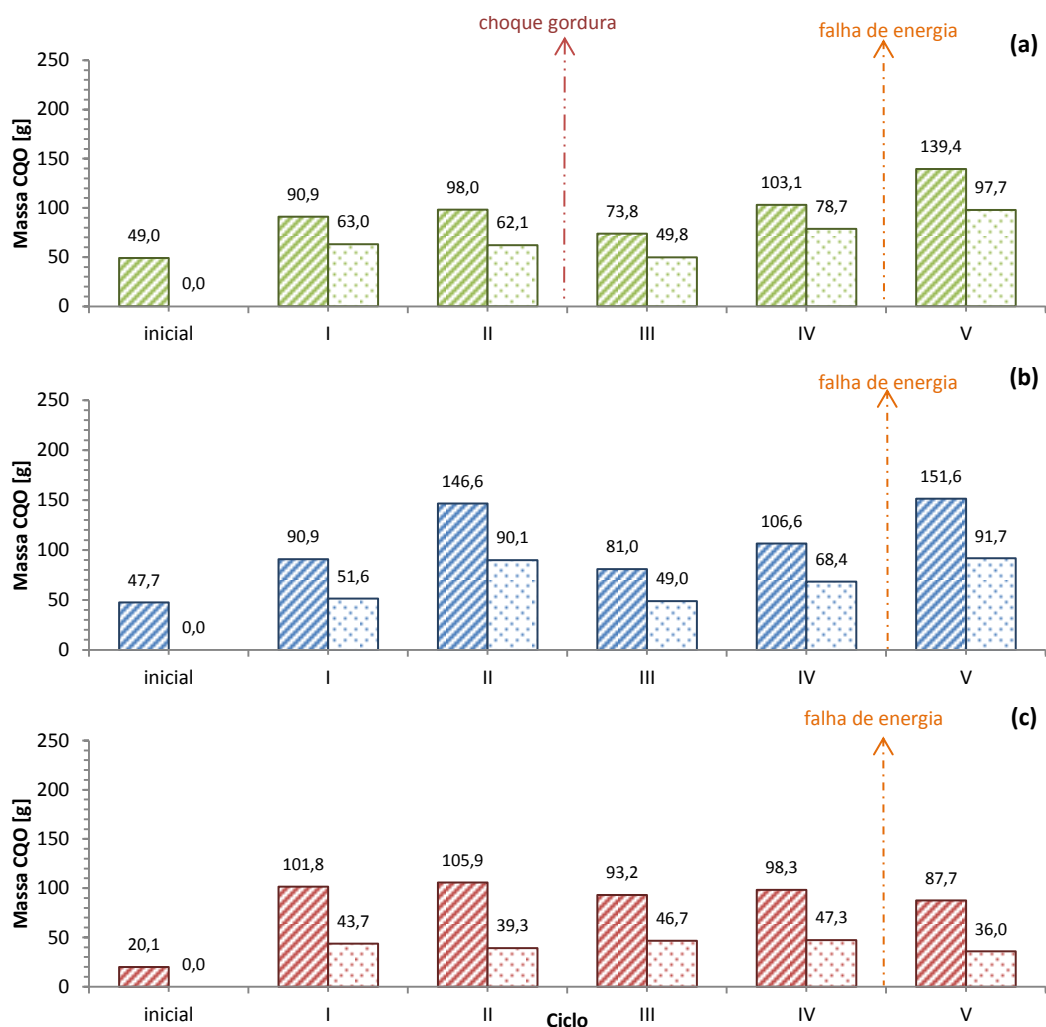


Figura 4.13 – Massa de CQO removida e massa de CQO -CH₄ para o reator 4 (a), reator 5 (b) e reator 6 (c), na aplicação da Bv de 8,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ do EIL (Legenda: ■ R4: intermitente submetido ao choque de gorduras, massa CQO removida; ■ R5: intermitente, massa CQO removida; ■ R6: contínuo, massa CQO removida; □ R4: intermitente submetido ao choque de gorduras, massa CQO-CH₄; □ R5: intermitente, massa CQO-CH₄; □ R6: contínuo, massa CQO-CH₄).